

## Матеріали до лекції

### АНАЛІЗ ЕСТЕРІВ, АМІДІВ, ІМІДІВ І НІТРИЛІВ

#### ЗМІСТ

Розділ 1. Ідентифікація естерів, амідів і нітрилів.....	2
1.1. Встановлення структури естерів.....	2
1.1.1. Кип'ятіння водних розчинів.....	3
.....1.1.2. Кип'ятіння з діетиленгліколем.....	4
.....1.1.3. Реакція з концентрованою сульфатною кислотою.....	5
.....1.1.4. Визначення еквівалента омилення естеру.....	7
1.2. Встановлення структури амідів.....	13
1.3. Встановлення структури нітрилів .....	18
Розділ 2. Кількісне визначення естерів, амідів, імідів і нітрилів.....	23
2.1. Визначення естерів .....	23
2.2. Визначення слідів естерів.....	25
2.3. Визначення амідів.....	32
2.3.1. Титриметричні методи.....	33
2.3.2. Метод, що ґрунтується на відновленні в аміні.....	38
2.3.3. Визначення первинних амідів за реакцією з 3,5- динітробензоїлхлоридом.....	43
2.3.4. Визначення аліфатичних амідів за реакцією з гіпобромідом.....	44
2.3.5. Титрування первинних амідів гіпохлоритом.....	51
2.4. Визначення слідів амідів.....	52
2.5. Визначення імідів.....	54
2.6. Визначення нітрилів.....	55
Рекомендована література.....	58

## Розділ 1

**ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЕСТЕРІВ, АМІДІВ І НІТРИЛІВ****1.1. Встановлення структури естерів**

Звичайно естери розчинні в органічних розчинах. У воді розчинні тільки естери, що містять п'ять або менше атомів гідрогену. Результати, одержані під час вивчення розчинності естерів, потрібно розцінювати з застереженням. Так як естери можуть гідролізуватися (досить легко), даючи відповідно карбонову кислоту і спирт, тому необхідно брати до уваги розчинність цих продуктів гідролізу.

Естери часто можна ідентифікувати за запахом: він, зазвичай, приємний, але буває і дуже неприємний.

Табл.1.1

Характеристики деяких естерів

Естер	$t_{\text{кип.}}$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>	Естер	$t_{\text{кип.}}$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>
Метилформіат	32	0,998 <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Фенілацетат	196	1,081 <sub>4</sub> <sup>15</sup>
Етилформіат	54	0,938	Метилбензоат	198	1,103
Метилацетат	57	0,958	Ацетооцтовий	198	0,972
Ізопропілформіат	68	0,883	Бензилформіат	203	1,081 <sub>4</sub> <sup>23</sup>
Вінілацетат	72	0,9317 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Етилбензоат	213	1,066
Етилацетат	77	0,924	Метилсаліцилат	224	1,184 <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Алілформіат	83	0,977 <sub>4</sub> <sup>17</sup>	Резорцинолдіацетат	278	1,180 <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Метилакрилат	85	0,977 <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Метилфталат	282	1,196 <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Ізопропілацетат	91	1,065 <sub>4</sub> <sup>17</sup>	Етилфталат	298	1,117
<i>трет</i> -Бутилацетат	98	0,867	Ізопропілфталат	302	1,065 <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Метилметакрилат	99	0,936	Бензилбензоат	323	1,114 <sub>4</sub> <sup>20</sup>

Найважливішою реакцією, що застосовується для ідентифікації естерів є реакція омилення, в результаті якої естер перетворюється на спирт і сіль карбонової кислоти. Необхідно відмітити, що, хоч утворений спирт і кислоту можна характеризувати нарізно, досвід показує, що краще ідентифікувати вихідний естер. Омилення залежно від властивостей естерів проводять безпосереднім кип'ятінням у водних розчинах лугів, лугами в розчинах діетиленгліколю або в 100-вій сульфатній кислоті з наступним розбавленням водою.

### 1.1.1. Кип'ятіння водних розчинів

#### *Методика виявлення*

Проведення аналізу: У круглодонну колбу з ефективним зворотним холодильником поміщають 40 мл 25%-вого розчину гідроксиду натрію. Додають 5 мл етилбензоату (або іншого естеру), кладуть кусочки пемзи або пористого фаянсу і суміш нагрівають до кипіння. Кип'ятіння проводять до зникнення шару естеру або його запаху (близько 30 хв.) Замінивши зворотній холодильник на прямий відганяють близько 5 мл дистилляту і насичують його карбонатом калію. Утворюються два шари. Очевидно, що величина проби, яка використовувалась для проведення реакції, залежить від молекулярної маси реакційного спирту і естеру.

Суміш, що залишилася у колбі охолоджують і підкислюють фосфатною кислотою. Якщо одержана кислота летка, то її можна відділити перегонкою.

Рідку кислоту переганяють наступним способом. Розчин поміщають у колбу для перегонки і кладуть туди кілька кусочків пемзи чи пористого фаянсу для полегшення кипіння. Термометр застосовувати не слід, і верх насадки Вюрца має бути закритим. Колбу з'єднують з коротким холодильником, що охолоджується водою, при цьому боковий вивід насадки повинен достатньо глибоко входити у завужену частину холодильника. Весь пристрій для перегонки встановлюють таким способом, щоб холодильник був нахилений під кутом 45 градусів відносно горизонталі. Колбу нагрівають

так, щоб краплі дистилату падали із холодильника з постійною швидкістю. Перегонку не потрібно вести дуже швидко або повільно, щоб між окремими каплями не був дуже великий інтервал часу.

Естери сильно відрізняються один від одного за швидкістю омилення. Естери простої будови, що киплять за температури 110 градусів, повністю омиляються за 0,5 год. під час кип'ятіння з 25%-вим розчином гідроксиду натрію. Естери, що киплять за 110-200 градусів, потребують для повного омилення більше часу (1-2 год.)

Лужний гідроліз нерозчинних у воді естерів пришвидшується, коли додати до реакційної суміші 0,1 г лаурилсульфату натрію. Суміш енергійно перемішують для емульгування естеру, а потім нагрівають до кипіння. Треба використати колбу великого об'єму, так як за присутності емульгатора утворюється багато піни.

#### 1.1.2. Кип'ятіння з діетиленгліколем

Естери, що киплять за температури вище 200 градусів нерозчинні у воді і гідролізуються повільно. При цьому довге кипіння може привести до втрати леткого спирту. В методі Б використовують розчин гідроксиду калію в діетиленгліколі ( $t_{\text{кип.}} 244 \text{ C}$ )

Діетиленгліколь не тільки прекрасний розчинник, але й дозволяє проводити реакції за більш високих температур. У випадку проведення реакції в діетиленгліколі всі продукти, крім висококиплячих спиртів можна відігнати із реакційної суміші в чистому вигляді.

#### *Методика виявлення*

Проведення аналізу: У колбу для перегонки місткістю 10 або 25 мл помішають 3 мл діетиленгліколю, 0,5 г таблетованого гідроксиду калію і 0,5 мл води. Суміш нагрівають до повного розчинення лугу, а потім охолоджують. До розчину лугу додають 1-2 г естеру і енергійно перемішують. В насадці Вюрца колби встановлюють термометр, як приймач використовують пробівку, що охолоджують у склянці з льодом. Спочатку вміст колби нагрівають повільно.

У тих випадках, коли в суміші є тільки одна рідка фаза чи одна рідка і одна тверда, суміш можна нагрівати сильніше, щоб реакційний спирт відганявся. Дистилят використовують для ідентифікації спирту.

У колбі залишається суспензія калієвої солі кислоти, що входить у склад естеру. До залишку додають 10 мл води і 10 мл етанолу і сильно струшують. Після цього додають розбавлену сульфатну кислоту до слабокислої реакції за фенолфталеїном. Масу витримують 5 хв. і фільтрують. Осад органічної кислоти використовують безпосередньо для одержання похідних і ідентифікації. Якщо естер був висококиплячим, і визначити топлення похідних важко, то краще осад розділити на кілька частин і одержати різні похідні.

Під час проведення омилення необхідно пам'ятати, що гаряча кислота може діяти також і на інші функціональні групи в молекулі. Альдегіди, що мають в  $\alpha$ -положенні атом гідрогену можуть зазнавати альдегідної конденсації і осмолюються. Альдегіди, в яких немає  $\alpha$ -атома гідрогену беруть участь в реакції Канніццаро і дають спирт і натрієву сіль відповідної кислоти:

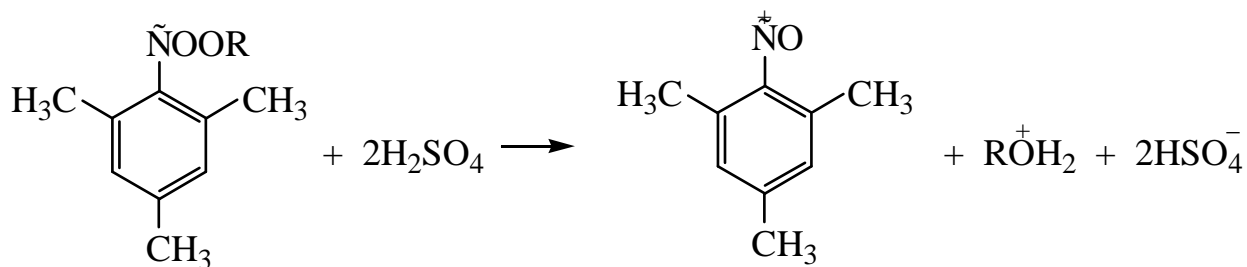


Поліфункціональні сполуки під дією гарячого лугу розщеплюються. Можливість таких побічних реакцій встановлюється за допомогою інших класифікаційних реагентів. Все вище сказане підтверджує той факт, що для точного доказу присутності будь-якої функціональної групи не можна використовувати тільки один класифікаційний реагент. Висновки про структуру невідомої сполуки необхідно робити на основі результатів всіх проведених реакцій і їх тісного взаємозв'язку.

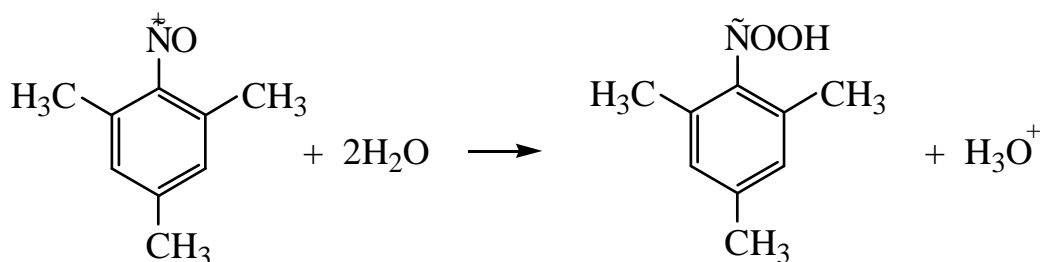
### 1.1.3. Реакція з концентрованою сульфатною кислотою

Естери просторовоекранованих кислот, наприклад 2,4,6-триалкілбензоати, важко гідролізуються під впливом лугів. Але вони легко гідролізуються у разі розчинення їх в 100%-вій сульфатній кислоті з наступним розбавленням суміші льодяною водою. Це відбувається внаслідок

того що під час розчинення естерів просторовоекранованих кислот в 100%-вій сульфатній кислоті відбувається наступна реакція:



У випадку додавання води проміжний іон перетворюється в кислоту :



Ця реакція зворотна і просторовоекрановані кислоти можна перетворити в естери. розчиняючи їх в 100%-вій сульфатній кислоті і обробляючи одержаний розчин спиртом.

Нерозгалужені естери в цю реакцію не вступають. Після розчинення в 100%-вій сульфатній кислоті і обробці льодяною водою вони залишаються незмінними.

Естери, в яких і кислота і спирт є стерично затрудненими, надзвичайно стійкі до гідролізу лугами, але легко гідролізуються під час кип'ятіння протягом 1 год. з 18%-вою хлоридною кислотою.

Для ідентифікації естеру зручно визначати еквівалент омилення естерів, особливо в тих випадках, коли не вдається попередньо провести визначення молекулярної маси. Еквівалент омилення дорівнює молекулярній масі еквівалента естеру, яку встановлено титруванням. Методика титрування аналогічна описаній вище для карбонових кислот. Молекулярна маса естеру, з врахуванням експериментальних помилок, дорівнює еквіваленту омилення або є кратною її величині.

#### 1.1.4. Визначення еквівалента омилення естеру

##### Омилення в розчині діетиленгліколю

##### *Методика визначення*

Реактиви: Реактив одержують, розчиняючи 3 г хімічно чистого таблетованого гідроксиду калію в 15 мл діетиленгліколю. За необхідності пришвидшити розчинення суміш обережно нагрівають. Суміш перемішують термометром, слідкуючи, щоб її температура не піднімалася вище 130°C. Нагрівання до вищої температури приводить до того, що реактив забарвлюється. Після того, як гідроксид калію розчиниться, теплий розчин змішують з 35 мл діетиленгліколю в колбі з притертим скляним корком. Суміш добре перемішують і охолоджують. При цьому одержують, приблизно 1,0 н розчин. Для встановлення точного титру відбирають 10 мл розчину і додають 10 мл води і титрують 0,25 н хлоридною кислотою з відомим титром.

Проведення визначення: Точно відмірюють піпеткою 10 мл реактиву і кладуть його в маленьку колбу Ерленмейера з притим скляним корком. Поміщають певну кількість естеру в колбу, що має маленьку піпетку. Визначають масу крапельниці, піпетки і естеру. Набирають естер в піпетку і вносять 0,4-0,6 г естеру в колбу Ерленмейера. Піпетку знов поміщають у колбу і зважують. Різниця мас відповідає масі естеру, який взято для омилення.

Обертаючи колбу круговими рухами, змішують пробу естеру з реактивом. Закріплюють зворотний холодильник і нагрівають суміш на масляній ванні до 120-130°C. За цієї температури колбу витримують 3 хв., охолоджують до 80-90°C, обмивають стінки холодильника і колби дистильованою водою (близько 15 мл). Вміст колби перемішують і титрують 0,25 н хлоридною кислотою з фенолфталеїном в якості індикатора.

Число омилення ( $E_O$ ) обчислюють за рівнянням:

$$\dot{A}_f = \frac{m}{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}$$

де:  $m$  наважка проби, мг;  $V_{\text{NaOH}}$  і  $V_{\text{HCl}}$  - об'єми розчинів лугу і кислоти, які витрачено на титрування, мл;  $N_{\text{NaOH}}$  і  $N_{\text{HCl}}$  – нормальності розчинів лугу і кислоти.

За цією методикою досягається повне омилення нерозчинних у воді естерів. Повністю омиляються такі естери, як бензилацетат, бутилфталат, етилсибацинат, бутилолеат, естери гліколів і гліцеролу.

Омилення естерів спиртовим розчином гідроксиду натрію

*Методика визначення*

Реактиви: спиртовий розчин гідроксиду натрію (У 250 мл абсолютного етанолу розчиняють 8 г натрію і після повного розчинення додають 25 мл води. Визначають титр (точну концентрацію) цього розчину, титруючи його з допомогою надлишку чистого кислого фталату калію.

Проведення визначення: Естер поміщають у зважену колбу з маленькою піпеткою. Зважують колбу з речовиною і з допомогою піпетки переносять 0,2-0,4 г естеру в конічну колбу об'ємом 150 мл. Піпетку повертають назад у колбу з речовиною і знов зважують. Різниця у масі (зважування проводять на аналітичній вазі) відповідає масі проби естеру. У колбу, що містить естер, із бюретки наливають 15 мл спиртового розчину гідроксиду натрію. З'єднують колбу з ефективним зворотнім холодильником, обережно нагрівають суміш до кипіння і кип'ятять 75-90 хв. Після цього залишають суміш повільно охолоджуватися. Холодильник і насадки ополіскують водою з промивалки. Промивні води зливають в колбу з речовиною. До одержаного розчину додають дві краплі фенолфталеїну і надлишок лугу відтитровують 0,25 н хлоридною кислотою. Кінцеву точку визначають за блідо-рожевим забарвленням. Для цього краще відтитрувати розчин до повного знебарвлення, а потім провести зворотне титрування вихідним розчином лугу.

Для того, щоб одержати точну величину еквівалента омилення необхідно, щоб естер був чистим і безводним. Хороших результатів можна досягнути дотримуючись наступних правил :



1. Нормальність спиртового розчину гідроксиду натрію (N) необхідно визначити безпосередньо перед використанням;

2. Кількість титрованого розчину лугу, який вводимо із бюретки, треба вимірювати з максимальною точністю (особливо у випадку з естерами з високою молекулярною масою), так як невелика похибка у цьому вимірюванні приводить до великої помилки щодо величини числа омилення.

3. Нагрівання протягом 90 хв. приводить до омилення більшості естерів, однак інколи необхідно проводити нагрівання протягом більш тривалого часу ( від 2 до 24 год.).

4. Для з'єднання колби і холодильника не можна використовувати коркові чи гумові корки, тому що випари спирту екстрагують їх складові, що знижує силу лугу. Потрібно використовувати скляні шліфи, ретельно промиті дистильованою водою.

5. В кінцевій точці титрування розчин повинен бути блідо-рожевого кольору. Це забарвлення фенолфталеїну відповідає рН 9, що близьке до концентрації іону водню в розчинах натрієвих солей більшості органічних кислот.

6. Молекулярна маса естеру дорівнює еквіваленту омилення помноженому на число естерних груп (n) в молекулі.

Так як в жирах кислоти знаходяться як у вільному стані, так і у стані гліцеридів, тоді для розрахунку середньої молекулярної маси користуються числом омилення (ЧО). Число омилення рівне кількості міліграмів їдкого калію, який витрачено на нейтралізацію всіх жирних кислот, що знаходяться в 1 г жиру, як вільних, так і у вигляді естерів гліцеролу (тобто після омилення).

#### *Методика визначення*

Проведення визначення: Наважку жиру (1,5–2 г) вносять у колбу, приливають 25 мл 0,5 н спиртового розчину гідроксиду калію і нагрівають зі зворотнім холодильником до слабкого кипіння на водяній ванні. Нагрів припиняють, коли розчин стає повністю прозорим. До теплої рідини додають

1 мл 1%-вого розчину фенолфталеїну і титрують надлишок лугу 0,5 н хлоридною кислотою. Щоб встановити титр спиртового 0,5 н розчину їдкою калію, проводять контрольний дослід з 25 мл лугу і півгодинному нагріві. Різниця між двома титруваннями вказує на кількість лугу, який витрачено на нейтралізацію всіх жирних кислот, які присутні в жири. Перерахувавши результат на 1 г жиру, знаходять число омилення і середню молекулярну масу М за формулою:

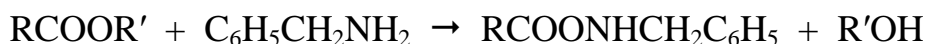
$$\times \hat{I} = \frac{V \cdot N \cdot \ddot{A} \cdot 1000}{m}$$

Швидкість омилення, головним чином, залежить від того, який спирт використовували для приготування розчину лугу. Розчини лугу в метиловому спирті омиляють естери дуже повільно, тоді як в етиловому спирті омилення закінчується за 30 хв., а в пропіловому – вже за 15 хв.

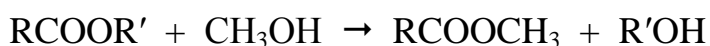
Оскільки виділення і очистку продуктів гідролізу провести достатньо складно, то похідні естерів найкраще одержувати із самих естерів. Естери, що містять інші функціональні групи, часто можна ідентифікувати перетворюючи їх у тверді похідні з допомогою різних реакцій, таких, як галогенування, нітрування, ацетилювання.

Похідні естерів можна одержати, застосовуючи наступні методи :

1. Реакція з бензиламіном у присутності невеликої кількості хлориду амонію призводить до N-бензиламідів, які можна використати як похідні під час ідентифікації:



Реакція добре відбувається з метиловим чи етиловим естерами. Естери, що містять залишки R' високомолекулярних спиртів, необхідно спочатку перетворити в метилові ефіри метанолізом



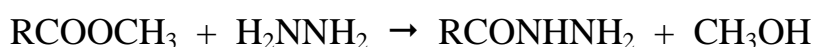
Одержаний таким чином метиловий естер можна спрямувати на аміноліз.

### Методика виявлення

Проведення аналізу: Суміш 1 г естеру, 3 мл бензиламіну і 0,1 г порошкоподібного хлориду амонію нагрівають 1 год. в пробівці зі скла пірекс, яка обладнана невеликим пальчиковим холодильником. Після охолодження реакційну суміш промивають водою, щоб видалити надлишок бензиламіну і викликати кристалізацію. Можна пришвидшити кристалізацію додаванням невеликої кількості розбавленої хлоридної кислоти. Необхідно запобігати надлишку кислоти, тому що вона розчиняє N-бензиламід. Інколи кристалізації може заважати естер, який не вступив у реакцію. У такому випадку для видалення естеру найкраще прокип'ятити розчин кілька хвилин з водою в чашці для випаровування. Твердий амід відділяють на фільтрі, промивають невеликою кількістю лігроїну і перекристалізують із суміші спирту чи ацетону з водою.

Естери, спиртовий залишок яких тяжчий ніж етанол, нагрівають приблизно 30 хв. з 5 мл абсолютного метанолу, в якому попередньо розчинено невеликий шматочок ( 0,1 г ) металічного натрію. Після закипання метанол випаровують, а залишок використовують для проведення реакції за вказаним вище способом.

2. Гідразин легко реагує з метиловими і етиловими естерами з утворенням гідразидів кислот, що являються достатньо хорошими похідними для ідентифікації:



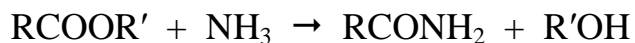
Естери вищих спиртів необхідно перетворити в метилові естери.

### Методика виявлення

Проведення аналізу: Змішують 1 г метилового чи етилового естеру карбонової кислоти з 1 мл 85%-вого гідразингідрату і кип'ятять суміш зі зворотним холодильником 15 хвилин. Потім через зворотній холодильник вливають абсолютний етанол до утворення прозорого розчину. Після того суміш кип'ятять ще близько 1 год., спирт випаровують, а залишок

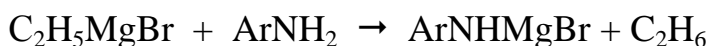
охолоджують. Кристали гідразиду відокремлюють на фільтрі і перекристалізують із води або водно-спиртової суміші.

3. Як похідні можна використати амідні, що утворюються під час взаємодії деяких естерів з водним чи спиртовим розчином амоніаку:



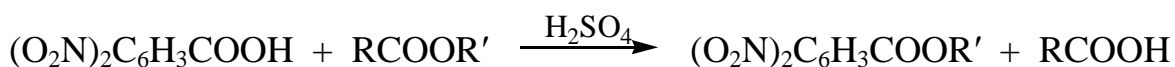
Однак більшість естерів в цю реакцію вступають тільки у випадку нагрівання під тиском .

4. З допомогою наступних реакцій можна одержати *n*-толуїди :



де: Ar = CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

Тверді похідні спиртової частини естеру можна синтезувати з допомогою обмінної реакції між естерами і 3,5-динітробензойною кислотою в присутності концентрованої сульфатної кислоти:



Цю методику можна застосувати для більшості естерів, за винятком тих, в яких R або R' можуть реагувати з концентрованою сульфатною кислотою. У цю реакцію не вступають також естери з більшою (> 250) молекулярною масою.

#### *Методика виявлення*

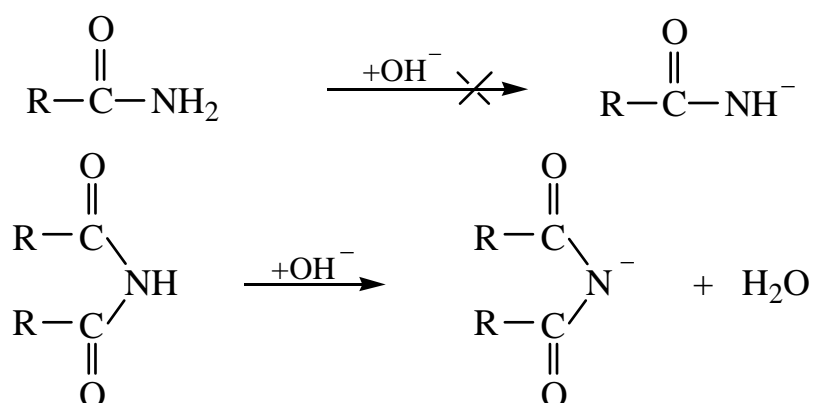
Проведення аналізу: Близько 2 мл естеру змішують з 1,5 г 3,5-динітробензойної кислоти і додають 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти. Якщо вихідний естер кипить нижче 150°C, тоді суміш легко нагрівають до кипіння. Якщо естер кипить вище 150°C, тоді суміш нагрівають на масляній ванні. Необхідний для реакції час змінюється від 30 хв. до 1 год. У тому випадку, коли розчинення 3,5-динітробензойної кислоти не закінчиться через 15 хв., нагрівати суміш доводиться довше. Після охолодження суміші до неї додають 25 мл абсолютного ефіру і, щоб відділити кислоту, що не вступила в реакцію, двічі екстрагують порціями по

15 мл 5%-вого розчину карбонату натрію. Ефірний шар промивають 10 мл води. Ефір випаровують, а залишок (переважно у вигляді масла) розчиняють у 5 мл киплячого етанолу. Після фільтрування розчину до фільтрату додають воду до помутніння, щоб визвати кристалізацію динітробензоату, суміш охолоджують і перемішують.

У тих випадках, коли не вдається одержати похідні ні спирту, а ні кислоти безпосередньо з естеру, потрібно провести його гідроліз. Ця операція найкраще проходить шляхом омилення із лугами. Наступні реакції, котрі необхідно провести із сумішшю, що утворилася після омилення, залежать від природи кислоти і спирту. Кислота може бути одноосновною або багатоосновною, розчинною або нерозчинною у воді. Спирт може бути одно- чи багатоатомним або бути у вигляді фенолу. Таким чином, необхідно старанно обдумати план розділення і ідентифікації продуктів омилення, залежно від їх структури, і на основі одержаних результатів застосовувати класифікаційні реакції.

## 1.2. Встановлення структури амідів

У зв'язку з тим, що аміди містять нітроген і є нейтральними за відношенням як до кислот, так і до лугів, вони звичайно відносяться до класу розчинності MN (нерозчинні у воді та 5-вому NaOH, малорозчинні в 5%-вій HCl). Виняток становлять ті аміди, в яких завдяки взаємодії амідного нітрогену з достатньо сильною електроноакцептною групою зазвичай нейтральний амідний протон стає більш кислим. Так, наприклад, досить кислий характер мають іміди:



Але зазвичай аміди не взаємодіють з 5%-вою хлоридною кислотою або з 5%-вим гідроксидом натрію за кімнатної температури. Дійсно, першочергове виявлення амідів часто перевіряється саме за відсутністю реакції з кислотою або лугом.

Аміди мають чіткі точки топлення та кипіння і їх зручно ідентифікувати за цими параметрами.

Таблиця 1.2

## Температури кипіння рідких амідів

Амід	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Амід	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
N,N-Диметилформамід	153	Формілпіперидин	222
N,N-Диетилформамід	176	Ацетилпіперидин	226
Формамід	195 (р)		

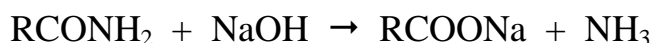
Таблиця 1.3

## Температури топлення твердих амідів та імідів

Амід	$t_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$	Амід	$t_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$
Форманілід	46	Ацетанілід	114
Ацетамід	82	Сукцинімід	125
Акриламід	85	Бензамід	128
Семікабазид	96	Карбамід	132
<i>n</i> -Капроамід	101	Саліциламід	139
Акриланілід	105	Фталімід	233

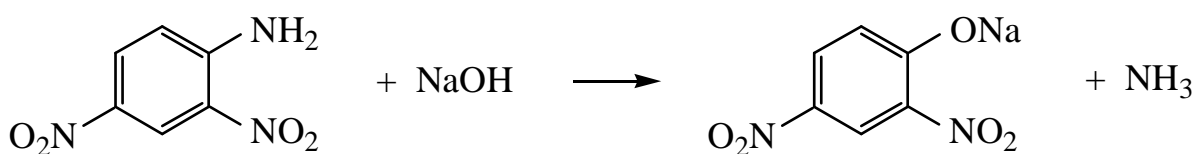
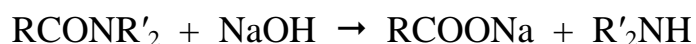
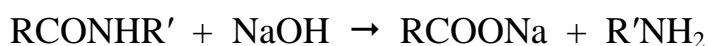
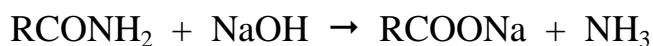
Вторинні і третинні аміди, які містять біля атому нітрогену розгалужені алкільні замісники, розпадаються більш складним шляхом.

Найбільш загальний метод ідентифікації амідів - їх кислий і лужний гідроліз:



У випадку гідролізу замішених амідів замість амоніаку утворюються первинні або вторинні аміни. Ідентифікація амідів може включити отримання похідних продуктів гідролізу, тобто кислоти, амоніаку і первинного або вторинного аміну.

А) лужний гідроліз амідів, нітрилів і динітроанілінів.

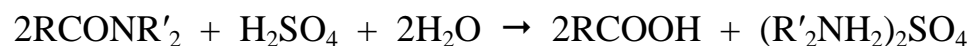


*Методика виявлення*

Проведення аналізу: У пробівці 0,2 г карбаміду обробляють 5 мл 10%-вого розчину гідроксиду натрію. Суміш збовтують і спостерігають виділення амоніаку. Повторяють цю реакцію з бензамідом, ацетанлідом, бензонітрилом і 2,4-динітроаніліном. Після закінчення виділення амоніаку нагрівають кожну з пробівок до кипіння і фіксують запах. Перевіряють дію пари, що виділяється на вологий рожевий лакмусовий папір.

Охолоджують отримані розчини, підкислюють їх хлоридною кислотою і відмічають результати.

Б) кислотний гідроліз. Багато заміщених амідів легше гідролізують за нагрівання з 20%-вою сульфатною кислотою:



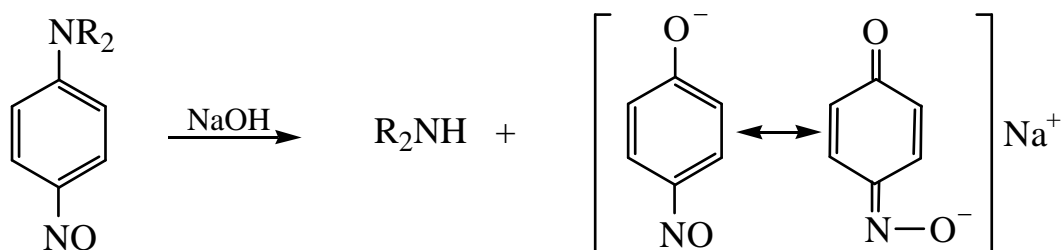
Якщо утворені кислоти леткі, то їх можна виділити перегонкою. Якщо ж ці кислоти нерозчинні у воді, то їх відділяють фільтруванням. Аміни можуть бути виділені у разі додавання лугу і охарактеризовані у вигляді відповідних аренсульфонільних похідних.

Нітрили і ціангідрини часто піддають гідролізу, перетворюючи їх в кислоти. У випадку обробки 90-95%-вою сульфатною кислотою або концентрованою хлоридною кислотою за температури 10-50°C нітрили перетворюються в аміді. Потім аміді можуть бути гідролізовані в кислоти. Для цього суміш розчиняють водою і нагрівають зі зворотнім холодильником протягом 0,5-2 год.

Утворені під час лужного гідролізу амоніак або аміни можуть бути охарактеризовані за допомогою реакції Хінсберга. Для цього потрібно використовувати великі проби і відганяти амоніак або леткі аміни із лужного розчину в приймач, що містить розведену хлоридну кислоту.

Нерозчинні у вода аміни можна екстрагувати ефіром. Потім ефір відганяють і ідентифікують аміни звичайними реакціями. Водорозчинні нелеткі аміни можна перетворити в аренсульфонілові похідні. Ці речовини можна відділити від органічної кислоти, яка є другим продуктом гідролізу, використовуючи відмінності в розчинності і леткості.

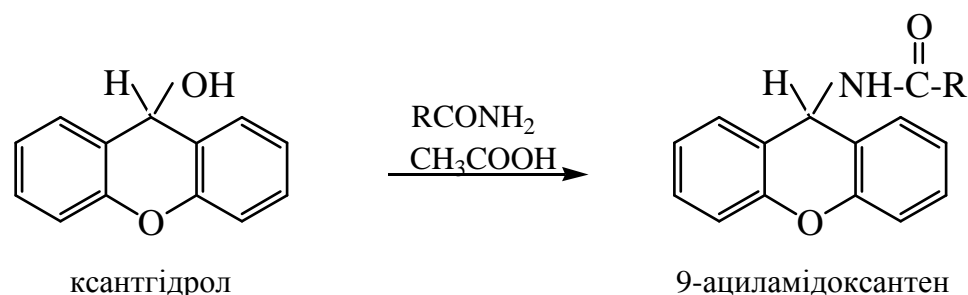
Ариламіни з нітрогрупою в *орто*- або *пара*-положенні до аміногрупи у разі гідролізу гарячими лугами утворюють відповідні нітрофеноли і амоніак або аміни. Нітрозогрупа схожа з нітрогрупою в тому, що вона впливає на рухливість замісників, які знаходяться за відношенням до неї в *орто*- або *пара*-положенні. Наприклад, *n*-нітрозодіалкіланіліни гідролізуються лугами з утворенням вторинних амінів і натрієвої солі *n*-нітрузофенолу:



Одним із рушіїв такого типу реакції є активування нітро- і нітрузо групами *орто*- і *пара*-положень ароматичного кільця. Це призводить до утворення комплексу Мейзенгеймера, який, володіючи малою енергією, полегшує реакцію нуклеофільного заміщення.



Хорошим похідним для ідентифікації незаміщених амідів і імідів є 9-ациламідоксантени, які утворюються під час реакції амідів і амідів з ксантгідролом.

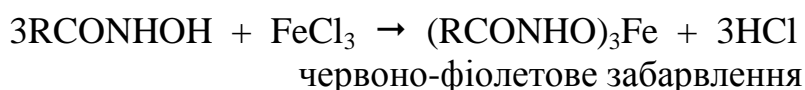
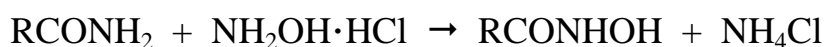


#### *Методика виявлення*

Проведення аналізу: Розчиняють приблизно 0,5 г ксантогідролу в 7 мл льодяної оцтової кислоти. Якщо розчин виявиться мутним через наявність продуктів диспропорціонування ксантгідролу, то його залишають стояти кілька хвилин або центрифугують. Прозорий розчин переливають в чисту пробівку. До цього розчину додають 0,5 г амиду і суміш нагрівають за 85°C у склянці з гарячою водою протягом 20-30 хв. Після охолодження ациламідоксантен збирають на фільтрі і перекристалізують із суміші діоксан-вода у співвідношенні 2:1.

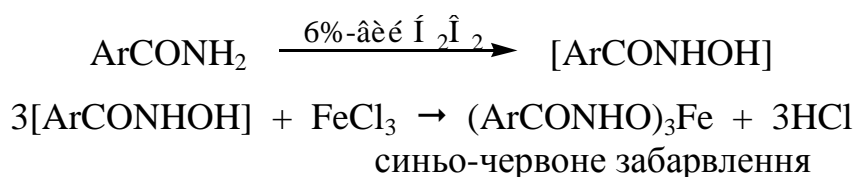
Деякі аміди погано розчиняються в оцтовій кислоті, у цьому випадку реакцію проводять у суміші, яка складається з 5 мл етанолу, 2 мл льодяної оцтової кислоти і 3 мл води.

Описані ряд крапельних реакцій для ідентифікації амідів:



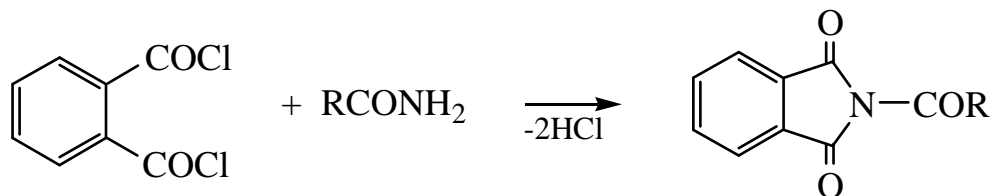
N- Заміщені аміди такої реакції не дають.

Ароматичні аміди окиснюються гідрогенпероксидом до гідроксамових кислот.

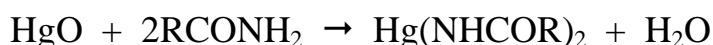


Аліфатичні амідні гідрогенпероксидом до гідроксамової кислоти не окиснюються.

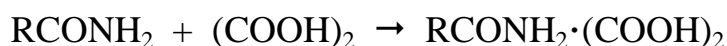
Корисним твердим похідним є N-ацилфталаміди, які утворюються під час взаємодії незаміщених амідів з фталілхлоридом:



Під час реакції оксиду ртуту(II) з деякими амідними утворюються високотопкі тверді похідні N,N'-меркурій-біс-аміди:



Деякі амідні утворюють зі щавлевою кислотою тверді солі, які можна використати для ідентифікації:



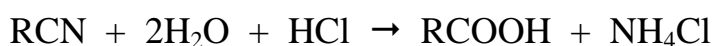
За тим же методом, який використовується для отримання *n*-нітробензолових естерів кислот, можна синтезувати N,N-*n*-нітробензильні похідні барбітуратів, вводячи їх в реакцію з *n*-нітробензилбромідом.

### 1.3. Встановлення структури нітрилів

Нітрили мають дещо солодкуватий запах, який часто нагадує запах відповідних альдегідів. Наприклад, запах бензальдегіду ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ) і бензонітрилу ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ) нагадує запах гіркої мигдалю. Як домішки нітрили часто можуть містити сліди ізонітринів ( $\text{RNC}$ ), які мають дуже неприємний запах. Тому слід дуже обережно орієнтуватися на запах під час ідентифікації.

Хімічна ідентифікація нітринів ґрунтується на перетворенні помірно реакційно здатної ціан групи в більш реакційно здатну карбоксильну групу або первинну аміногрупу. Ці продукти можна використовувати як похідні або перетворювати їх в інші похідні.

Нітрили можна гідролізувати у відповідні карбонові кислоти дією мінеральної кислоти або лугу:





Якщо реакційна карбонова кислота кристалічна, тоді її можна використовувати як хороше похідне. Якщо кислота – рідина або розчинна у воді, тоді її важко виділити в чистому стані. У такому випадку краще характеризувати кислоту у вигляді *n*-бромфенацилового естеру.

#### *Методика виявлення*

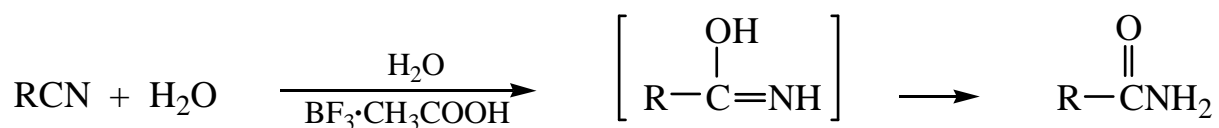
Проведення аналізу: У круглодонну колбу ємністю 100 мл, яку споряджено зворотним холодильником, вносять 25 мл 75%-вої сульфатної кислоти і 1 г хлориду натрію. Колбу нагрівають до 150-160°C на масляній ванні і через верхній отвір холодильника додають 5 г бензонітрилу порціями по 0,5 мл. Після додавання кожної порції колбу енергійно струшують. Суміш нагрівають з перемішуванням 30 хв. за 160°C, а потім ще 30 хв. за 190°C. Після цього суміш охолоджують і виливають у склянку, яка містить 100 г подрібненого льоду. Осад, який утворився, фільтрують і промивають невеликою кількістю 10%-вого гідроксиду натрію. Нерозчинний амід залишається на фільтрі. Від домішок карбонової кислоти, яка виділяється під час підкислення, можна очистити перекристалізацією з бензолу або з суміші ацетону з водою.

Для гідролізу деяких нітрילів більш ефективна хлоридна кислота порівняно з сульфатною. Але сульфатна кислота має значно вищу температуру кипіння, тому їй надають перевагу для гідролізу нітрילів, які гідролізують важко. Додавання невеликої кількості хлоридної кислоти (у вигляді хлориду натрію) збільшує швидкості реакції.

Методика лужного гідролізу наведена вище (під час розгляду амідів). Нітрили, в яких ціан група має знижену реакційну здатність, наприклад, унаслідок розгалуження біля  $\alpha$ -атому карбону, гідролізуються важко. У таких випадках можна використовувати розчинник з вищою точкою кипіння (наприклад етиленгліколь).

Гідроліз нітрילів, який каталізується кислотою, можна зупинити на стадії утворення амиду. Контрольований гідроліз буває особливо корисним у

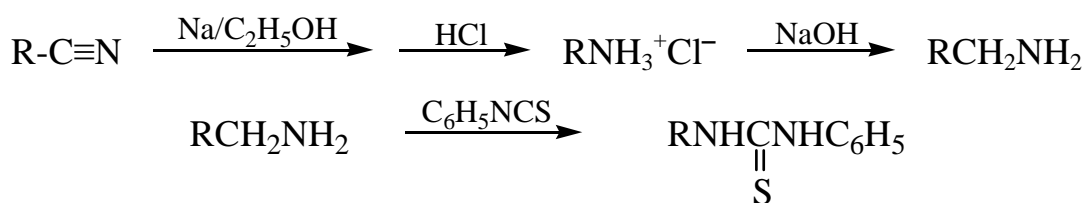
тих випадках, коли утворені аміді добре кристалізуються і нерозчинні у воді. Як каталізатор часто використовують рідкий комплекс трифлуориду бору з оцтовою кислотою  $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ .



*Методика виявлення*

Проведення аналізу: У круглодонну колбу ємністю 200 мл, яку споряджено зворотним холодильником, вносять 3 г нітрилу, 4 г води і 20 г комплексу трифлуориду бору з оцтовою кислотою. Суміш нагрівають на масляній ванні до 115-120°C, витримують 10 хв. І охолоджують на льодяній ванні до 15-20°C. Повільно додають 6 М розчин гідроксиду натрію, підтримуючи температуру не вище 20°C, до слабо лужної реакції за лакмусовим папером (приблизно 90-100 мл розчину NaOH). Холодний розчин екстрагують трічі порціями по 100 мл сумішшю ефіру і етилацетату (1:1). Об'єднані екстракти висушують 5 г безводного сульфату натрію, фільтрують і суміш розчинників відганяють на водяній ванні. Амід перекристалізують з води або з суміші вод і метанолу.

Відновленням нітрилів натрієм у спирті отримують первинні аміни, які можна ідентифікувати прямим перетворенням в заміщені фенілтіосечовини:



*Методика виявлення*

Проведення аналізу: У чисту суху круглодонну колбу ємністю 200 мл, яку споряджено зворотним холодильником, вносять 20 мл абсолютного етанолу і 1 г аліфатичного нітрилу (або 2 г ароматичного нітрилу). Через верх холодильника додають 1,5 г тонко нарізаного натрію так швидко, щоб реакція проходила не занадто енергійно. Після закінчення відновлення суміш охолоджують до 20°C і через холодильник додають краплями 10 мл

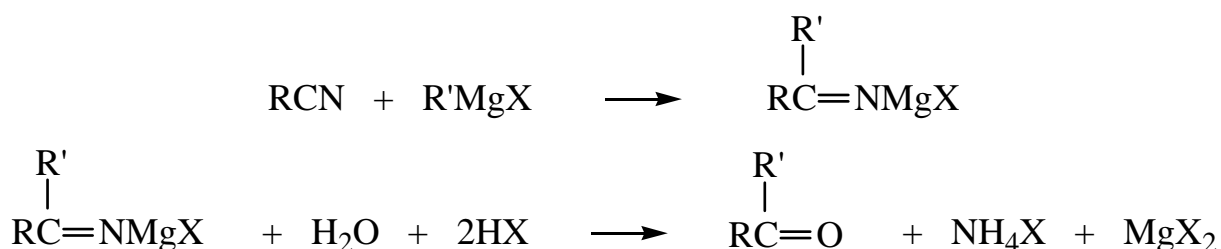
концентрованої хлоридної кислоти до кислої реакції за лакмусом. Замінюють зворотній холодильник на прямий і відганяють біля 20 мл етанолу і води

Вміст колби охолоджують, змінюють корок на насадці на крапельну лійку, яка містить 15 мл 40%-вого гідроксиду натрію. До кінця холодильника приєднують алонж, кінець якого занурюють в 3 мл води, яка знаходиться в колбі Ерленмейєра ємністю 50 мл. Луг додають повільно, щоб запобігти вспіненню маси. Після закінчення додавання лугу суміш нагрівають до повного відгону аміну. Перегонку закінчують, коли вміст колби стане дуже в'язким.

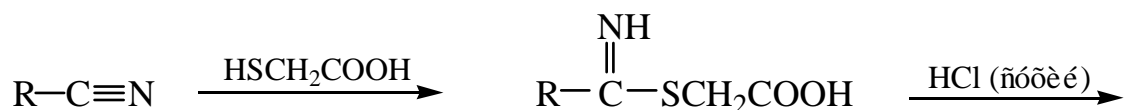
До дистиляту додають 0,5 мл фенілізотіоціанату і енергійно струшують протягом 3-5 хв. Осад відфільтровують, промивають невеликою кількістю холодного 50%-вого етанолу і двічі перекристалізують з гарячої суміші етанолу з водою.

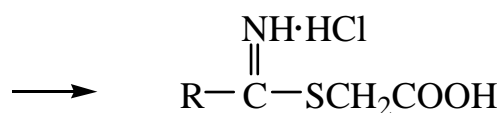
Нітрили також можна відновлювати обробкою літійалюмінійгідридом ( $\text{LiAlH}_4$ ). Відновлення нітрילів менш чутливе до просторових перешкод, ніж їх гідроліз. Так, наприклад, для ідентифікації ізобутиронітрилу, відновлення є кращим методом.

У разі обробки нітрילів реактивом Гриньяра і наступним гідролізом утворюються кетони, які можна характеризувати у вигляді, наприклад, семікарбазонів:



За присутності гідрогенхлорид меркаптооцтова кислота (тіогліколева) конденсується з нітрилами з утворенням гідрохлоридів  $\alpha$ -(імідоїлтіо)оцтових кислот:





Такі солі можна ідентифікувати за температурами розкладу і за еквівалентами нейтралізації. Під час титрування лугом у присутності тимолового синього вони ведуть себе як двоосновні кислоти.

*Методика виявлення*

Проведення аналізу: У сухій чистій пробівці розчиняють 1 г нітрилу і 2 г тіоглікової кислоти в 15 мл абсолютного ефір. Розчин охолоджують на льодяній ванні і ретельно насичують сухим гідрогенхлоридом. Пробівку щільно закривають і залишають у ванні до початку кристалізації. Аліфатичні нітрили утворюють продукти приєднання через 15-30 хв., ароматичні вимагають тривалої витримки. Кристали відфільтровують, ретельно промивають абсолютним ефіром.

Температуру розкладу визначають у звичайному приладі для визначення температури топлення. За необхідності визначають еквівалент нейтралізації титруванням стандартним розчином лугу з використанням тимолового синього.

Таблиця 1.4

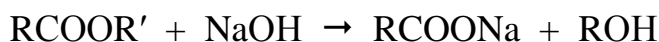
Властивості нітрilів та їх похідних

Нітрil	t <sub>кип.</sub> , °C	t <sub>кип.</sub> похідного, °C		
		Семікар- базон алкіл- феніл- кетону	Алкіл- 2,4,6- триокси- феніл- кетону	Гідрохлорид α-іміно- алкілмеркапто- оцтової кислоти
Акрилонітрil	78			
Ацетонітрil	81	199	218	114
Пропіонітрil	97	174	175	124
Ізобутиронітрil	108			
n-Бутиронітрil	118	184	181	135
n-Валеронітрil	141	157	149	137

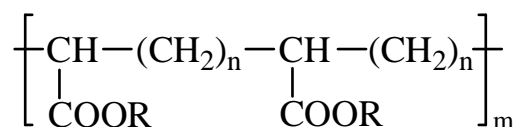
## Розділ 2

**КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕСТЕРІВ, АМІДІВ, ІМІДІВ І НІТРИЛІВ****2.1. Визначення естерів**

Естери досить просто визначити за допомогою реакції омилення:



До проби додають точно відомий об'єм розчину гідроксиду натрію, який взято в надлишку, а луг, що не вступив в реакцію, титрують кислотою. Так як естери значно відрізняються за реакційною здатністю, доводиться і суттєво змінювати умови реакції омилення. Так, циклічні естери (лактони  $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}=\text{O}$ ) реагують з лугом настільки швидко, що їх часто можна титрувати, як вільні кислоти. Поліестери, особливо такі, в яких естерні групи входять у полімерний ланцюг:



надзвичайно важко піддаються омиленню, ймовірно, унаслідок просторових перешкод в молекулі. Поліптери, а саме полімери, які отримують конденсацією багатоатомних спиртів і кислот



не настільки стійкі до омилення, як відмічені вище полімерні естери. Їх ланцюг легко розмикається під час омилення, і в міру його скорочення зростає реакційна здатність сполук.

*Методика визначення*

Проведення визначення: У колбу Ерленмейера з притертим корком ємністю 250 мл, яку споряджено зворотнім холодильником, вносять наважку, що містить близько 0,01 моль естеру, і 50 мл 0,5 н водного розчину гідроксиду натрію, якщо проба розчинна у воді, або спиртного розчину їдкового натрію, якщо проба нерозчинна у воді. Розчин нагрівають на водяній ванні 2 год. (тривалість збільшують, якщо естер гідролізує важко). Для

летких проб або у разі використання спиртового розчину гідроксиду натрію необхідно нагрівати розчин зі зворотним холодильником. Після закінчення омилення надлишок лугу титрують 0,5 н кислотою в присутності фенолфталеїну.

Для естерів, які омиляються важко, замість метанолу як розчинника можна взяти аміловий спирт. Він кипить за вищої температури, і це сприяє прискоренню реакції. У разі розчинення проби в аміловому спирті омилення необхідно проводити за допомогою гідроксиду калію, оскільки він розчинний в цьому розчиннику краще, ніж гідроксид натрію. Крім того, для омилення особливо стійких естерів можна використовувати розчин гідроксиду калію концентрацією до 5 н. Проте при цьому необхідно встановлювати титр лугу щодня і холосту пробу кип'ятити протягом того ж проміжку, що і пробу, оскільки в таких граничних умовах частина лугу може витрачатися на взаємодію зі склом або з домішками амілового спирту.

Для проб, нерозчинних в спиртах, як розчинник можна узяти бензол. Тоді під час омилення спиртного лугу проба залишатиметься в розчині. Надлишковий луг в такій системі, а також в аміловому спирті, титрують хлоридною кислотою в суміші етиленгліколю з ізопропанолом (1:1). У більшості випадків як індикатор можна використовувати фенолфталеїн, але можна проводити і потенціометричне титрування зі скляним і каломелевим електродами. Ці електроди придатні для всіх систем розчинників, за винятком бензоло-спиртових, якщо кількість бензолу в них перевищує кількість спирту.

Для омилення невеликих кількостей естерів можна використовувати 0,01 н розчин лугу. Проте в цих випадках необхідно враховувати можливість реакції лугу зі склом приладу. За низьких концентрацій вже невеликі витрати на це можуть мати вирішальне значення. Слід використовувати посуд зі скла, стійкого до дії лугів, а також проводити холосте титрування для визначення поправки, яка обумовлена реакцією лугу зі склом. У всіх таких випадках рекомендується уникати надмірного продовження часу реакції.



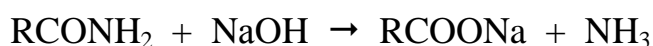
Вміст естеру (у %) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{(V_{\text{д.т.}} - V_{\text{д.}}) \cdot N \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

де:  $V_{\text{хол.}}$  і  $V_{\text{пр.}}$  - об'єм кислоти, який витрачено на титрування 50 мл лугу (холоста проба) і на титрування проби відповідно, мл;  $N$  – нормальність кислоти;  $M$  – молекулярна маса естеру, г/моль;  $m$  – наважка проби, г.

Вказана методика була перевірена під час визначення етилацетату, діетилсукцинату, дибутилфталату, моноацетату глицеролу, метилсаліцилату, метилакрилату і етилбензоату.

Аміди можуть заважати визначенню, оскільки вони теж гідролізуються лугами з утворенням солей карбонових кислот:



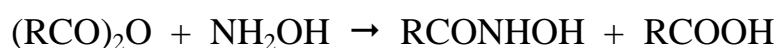
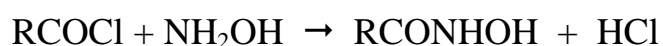
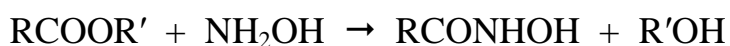
Тому ця методика придатна і для визначення деяких амідів, лише необхідно збільшити тривалість реакції і концентрацію розчину лугу.

Амоніак, що виділяється, можна уловлювати титрованим розчином кислоти, яку взято в надлишку, а незв'язану кислоту потім відтитрувати розчином лугу, або видаляти амоніак кип'ятінням і відтитрувати надлишок лугу.

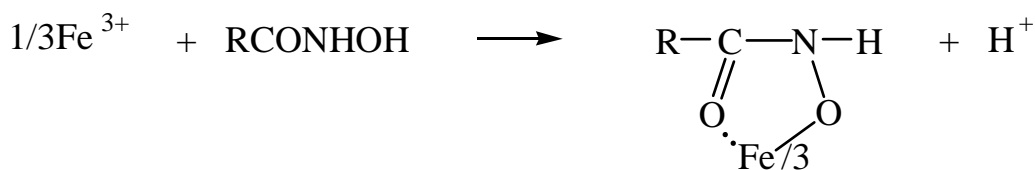
## 2.2. Визначення слідів естерів

Як вже згадувалося вище, невеликі кількості естерів можна визначати методом, який ґрунтується на омиленні. Проте і випадку вмісті естеру менше 100 ррм цей метод непридатний і слід віддати перевагу колориметричному методу.

Естери, хлорангідриди або ангідриди кислот можуть утворювати гідроксамову кислоту:



Більшість гідроксамових кислот з іонами  $\text{Fe}^{3+}$  утворюють характерні комплексні сполуки з забарвленням від світло-червоного до червоного, інтенсивність якого можна виміряти спектрофотометричним методом:



Перше повідомлення про гідроксамові кислоти належить Лоссену (1869 р.), який встановив, що вони можуть перегруповуватися в ізоціанати (загальновідоме перегруповання Лоссена). Проте широке використання гідроксамових кислот для аналітичних цілей відноситься не раніше ніж до 1934 р., коли Файгль повідомив про крапельну пробу на естери і ангідриди, яка ґрунтується на вказаній вище кольоровій реакції. З того часу цією реакцією стали широко користуватися для ідентифікації і кількісного визначення багатьох естерів, амідів, ангідридів і нітрилів. Проте лише небагато з цих робіт були присвячені систематичному дослідженню впливу змінних чинників цієї реакції. Для знаходження оптимальних умов під час аналітичних визначень було необхідно проводити попередні випробування з досліджуваними сполуками.

#### *Методика визначення*

Прилади спектрофотометр з кюветами довжиною 1 см (Для рутинних визначень можна використовувати колориметр зі світлофільтром 525 нм); колби Ерленмейєра ємністю 25 мл, забезпечені перехідниками з нормальними шліфами 19×22 мм; малі зворотні холодильники зі шліфами 19×22 мм.

Реактиви: гідроксиламін гідрохлорид, 12,5%-вий розчин в метанолі; гідроксид натрію, 12,5%-вий розчин в метанолі.

Обидва ці розчини готують кип'ятінням 12,5 г твердого реактиву з 100 мл метанолу протягом декількох хвилин. Розчин гідроксиду натрію зазвичай виходить каламутний із-за домішки нерозчинного карбонату

натрію. Розчин гідрохлориду гідроксиламіну має концентрацію приблизно 1,8 М, а гідроксиду натрію - 3,1 М.

Перхлорат феруму(III), вихідний розчин. Розчиняють 5,0 г перхлорату феруму в 10 мл 70%-вої перхлоратної кислоти і 10 мл води. Об'єм отриманого розчину доводять до 100 мл абсолютним етиловим спиртом, охолоджуючи водопровідною водою під час додавання спирту.

Можна також відважити в склянку ємністю 50 мл 0,8 г залізного дроту, додати 10 мл 70%-вої перхлоратної кислоти і слабо нагрівати на плитці до повного розчинення заліза. Слід дотримуватися обережності, оскільки в гарячій кислоті залізо розчиняється дуже швидко. Склянку охолоджують і переносять її вміст у мірну колбу ємністю 100 мл, що містить 10 мл води. Доливають до мітки абсолютний спирт, охолоджуючи водою під час додавання спирту.

Розчин реактиву  $\text{Fe}^{3+}$ . Його готують таким чином. У мірну колбу ємністю 1 л наливають 40 мл вихідного розчину перхлорату феруму(III), додають 12 мл 70%-вої перхлоратної кислоти і доводять об'єм розчину до 1 л абсолютним етиловим спиртом. Розбавлення спиртом проводять обережно (порціями по 50-100 мл, кожного разу охолоджуючи) до тих пір, поки концентрація перхлоратної кислоти не знизиться приблизно до 10% від початкової. Концентрація іонів  $\text{Fe}^{3+}$  в отриманому розчині складає 5,7 мМ, а кислоти - 0,16 М.

#### Проведення визначення

*Визначення естерів:* Готують лужний гідроксиламіновий реактив, змішуючи рівні об'єми 12,5%-вих метанольних розчинів гідрохлориду гідроксиламіну і лугу, і фільтрують від нерозчинного хлориду натрію через фільтрувальний папір. Прозорим розчином можна користуватися протягом 4 год.

Пробу розчиняють в абсолютному етиловому спирті. Концентрація речовини в розчині має бути в межах 0,01-0,001 моль/л. У колбу ємністю 25 мл, забезпечену перехідником з нормальними шліфами, вносять піпеткою

5 мл розчину проби. (Якщо досліджують більш концентровані розчини або проводять аналіз для побудови калібрувальної кривої, слід брати менший об'єм розчину проби і додавати розчинник до об'єму 5 мл, наприклад 2 мл проби і 3 мл розчинника.) У колби з пробною і холостою пробною (5 мл розчинника) додають по 3 мл відфільтрованого лужного гідроксиламінового реактиву, вносять кипілки, ставлять на плитку, що слабо нагрівається, приєднують зворотні холодильники і кип'ятять 5 хв. Потім знімають колби з плити (холодильники не обполіскують), охолоджують до кімнатної температури й кількісно переносять вміст колб у мірні колби ємністю 50 мл, що містять розчин перхлорату феруму(III). Доводять об'єми розчинів до мітки цим же розчином. Ретельно перемішують вміст колб до повного розчинення гідроксиду феруму, який спочатку випав. Через декілька хвилин розчин з пробною і холостою пробною фотометриують. Довжина хвилі на максимумі поглинання залежить від типу естеру. Калібрувальну криву будують, користуючись тим же естером, який підлягає визначенню.

Якщо в суміші ангідриду і естеру необхідно визначити обидва компоненти, калібрувальну криву для ангідриду будують, проводячи аналіз за тих же умов, що і під час визначення естеру. Для визначення концентрації ангідриду реакцію утворення гідроксамової кислоти проводять з використанням нейтрального реактиву - основи гідроксиламіну.

*Визначення ангідридів і лактонів у присутності естерів:*  
Гідроксиламіновий реактив готують, нейтралізуючи частину метанольного розчину гідроксиламіну 12,5%-вим розчином луку в метанолі за фенолфталеїном. Хлорид натрію, який випав в осад, фільтрують через фільтрувальний папір. Прозорим розчином можна користуватися протягом 4 год.

Пробу ангідриду розчиняють у сухому бензолі (наприклад, висушеному протягом 24 год. над сульфатом кальцію) так, щоб отримати концентрацію в межах 0,01-0,001 М. Лактони і естери можна розчинити в будь-якому з простих етерів, спиртів або вуглеводнів.

Хід аналізу аналогічний визначенню естерів, за винятком того, що розчин проби з гідроксиламіном кип'ятять зі зворотним холодильником 10 хв. Калібрувальні криві будують за відомими концентраціями ангідриду або лактону; зазвичай калібрувальні криві не завжди виявляються прямими лініями.

Як показано вище, колориметричне визначення естерів включає реакцію їх з гідроксиламіном у лужному середовищі з утворенням гідроксамових кислот. Потім, додаючи кислий розчин перхлорату феруму(III), отримують забарвлений хелатний комплекс.

Встановлено, що багато естерів реагують з гідроксиламіном за кімнатної температури. Тому першим дослідженим параметром була тривалість реакції за 25°C; 12,5%-ві концентрації метанольних розчинів гідрохлориду гідроксиламіну і лугу були вибрані до деякої міри довільно, просто тому, що такими розчинами користувалися звичайно. Було встановлено, що для ацетатів, розчинених в абсолютному етиловому спирті, максимальна інтенсивність забарвлення досягається мінімум за 15 хв. Для інших же естерів, наприклад, естерів жирних або ароматичних карбонових кислот, максимальна інтенсивність забарвлення не досягалася і через 30 хв. у лужному розчині за 25°C. Тому було вивчено вплив на реакцію гідроксамової кислоти температури і тривалості взаємодії в широких межах. За підвищеної температури реакція утворення гідроксамової кислоти протікає швидше, але тривала дія підвищеної температури може викликати розкладання гідроксамової кислоти. Було встановлено, що взагалі кип'ятіння протягом 5 хв. (температура близько 72°C) цілком достатньо і його можна використовувати у всіх випадках, в яких можливе утворення забарвленого ферум-гідроксаматного комплексу. Кімнатна температура використовується для аналізу обмеженого числа естерів.

На реакцію утворення забарвленого комплексу впливають два незалежні параметри: концентрація  $\text{Fe}^{3+}$  для зв'язування гідроксамової кислоти в комплекс і концентрація іонів водню в розчині.

Дослідження впливу концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , яку необхідно використовувати для отримання максимальної інтенсивності забарвлення, показало, що максимум отримують у разі концентраціях  $\text{Fe}^{3+}$ , рівних або більше 2 мМ. В остаточній методиці прийнята оптимальна концентрація  $\text{Fe}^{3+}$  4,8 мМ. Оскільки зазвичай концентрація естерів в досліджуваному розчині знаходилася в межах 0,1-1,0 мМ, то має місце принаймні 4,8-кратний молярний надлишок іонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

Другий параметр – концентрація надлишкової кислоти (понад необхідну для нейтралізації гідроксиду натрію, який потрібно для омилення). Криві показують, що дуже висока кислотність перешкоджає утворенню забарвленого продукту, кислотність же менше 0,6 М сприяє отриманню задовільно забарвленого розчину. Під час детального дослідження впливу кислотності було виявлено, що за низької кислотності забарвлення для даної проби інтенсивніше і стійкіше. У результаті була прийнята методика, згідно якої остаточна концентрація кислоти після нейтралізації гідроксиду натрію складала 0,1 М. Забарвлення розчину, яке отримують за таких умов, стійке протягом декількох годин.

Було досліджено також вплив розчинника на колориметричне визначення естерів. Оскільки часто необхідні або бажані інші розчинники, окрім етанолу були досліджені деякі з них. Розчини реактиву  $\text{Fe}^{3+}$ , що містить, і проби естеру в ізопропанолі виявилися в усіх відношеннях близькі з етанольними. Можна розчиняти пробу в бензолі, залишаючи всі інші реактиви без зміни. Діоксан у випадку відповідного очищення міг би, очевидно, виявитися також хорошим розчинником. Успішно застосовували суміші хлористого метилену з етанолом, петролейний ефір та діетиловий етер, після вельми ретельного його очищення. Мабуть, за відповідного очищення можна застосовувати як розчинники і інші етери і спирти. Можна аналізувати і водні розчини естерів, проте в цьому випадку спостерігається деякі ослаблення інтенсивності забарвлення, ймовірно, через конкурентну взаємодію води і гідроксимої кислоти з іонами  $\text{Fe}^{3+}$ . Для побудови

калібрувальних кривих завжди необхідно користуватися тим же розчинником, що і під час аналізу проби.

Для більшості комплексів феруму з аліфатичними гідроксамовими кислотами максимум поглинання спостерігається за 550-560 нм. Комплекси для естерів кислот, які містять спряжені подвійні зв'язки або більш ніж одну карбоксильну групу, поглинають за довжин хвиль, що злегка відрізняються. Молярні коефіцієнти поглинання комплексів для естерів однієї і тієї ж кислоти порівняно однакові і виявляють адитивність для естерів багатоатомних спиртів. В естерів дикарбонових кислот поглинання приблизно удвічі більше, ніж у відповідних монокарбонових кислот.

Нижче відмічені деякі особливості визначення ангідридів у присутності естерів. Ангідриди карбонових кислот в лужному середовищі реагують подібно до естерів, 1 моль гідроксамової кислоти на 1 моль ангідриду. Було розроблено метод селективного визначення ангідридів, який ґрунтується на використанні нейтрального гідроксиламіну (основи) для утворення гідроксамових кислот. Ця реакція в принципі подібна до реакції, що описана недавно, яка послужила основою для аналізу ангідридів в присутності естерів із застосуванням розчину морфоліну як титранту, причому визначали кількість морфоліну, що залишається після утворення аміду. Слабка основа морфолін або (в нашому випадку) гідроксиламін виявляється досить сильною, аби вступати в реакцію з ангідридом, але не з естером. У випадку 10-хвилинного кип'ятіння з вільною основою в лужному середовищі досягається близько 65% інтенсивності забарвлення. Вплив тривалості кип'ятіння не досліджувався. Припускається, хоча і не доведено, що неповнота реакції ангідриду з гідроксиламіном обумовлена протіканням конкуруючого процесу з метанолом, який вводиться разом з гідроксиламіном як розчинник. З досліджених естерів реагують лише естери фенолів, перкислот, лактони і формиати. Було встановлено, що естери кислот з замісниками, наприклад естери хлороцтових кислот, також реагують з гідроксиламіном у нейтральних умовах. Користуючись нейтральним

реактивом для сумішей ангідридів і естерів або лактанів і естерів, вдається кількісно визначати вміст ангідриду або лактону. Для аналітичних визначень як в лужних, так і в нейтральних умовах необхідно відповідні калібрувальні криві.

Кислоти, більшість амідів і нітрили не заважають визначенню естерів таким колориметричним методом. Умови гідроксиламінолізу недостатньо жорсткі і реакція з амідами і нітрилами за цих умов не протікає. Навпаки, хлорангідриди активно беруть участь в обох реакціях. Карбонільні сполуки у високих концентраціях також реагують з гідроксиламіном. Солі перехідних металів, наприклад купруму, ніколу і ванадію, реагують з гідроксамовими кислотами, утворюючи забарвлені комплекси, які заважають визначенню. Можливо, що солі ванадію взагалі успішно можуть замінити солі феруму в цьому визначенні. Іони, які комплексно зв'язують  $Fe^{3+}$ , наприклад хлорид, тартрат, ацетат, а також вода можуть виявляти значний вплив на інтенсивність забарвлення під час визначення як естерів, так і ангідридів.

Солоуей і Ліпшиц запропонували застосовувати описаний метод і для визначення амідів і нітралів, якщо користуватися більш висококиплячим розчинником, наприклад пропіленгліколем. Застосовуючи надлишок оцтового ангідриду, можна спектрофотометрично визначити заміщені гідроксиламіни.

Чутливість методу, ймовірно, можна підвищити, якщо вимірювати ультрафіолетові спектри ферумгідроксаматних комплексів.

До сполук інших класів, які можуть бути перетворені в гідроксамові кислоти і потім визначені у формі комплексів з ферумом, відносяться сульфатні кислоти, альдегіди, нітросполуки і ізоціанати.

### 2.3. Визначення амідів

Аміди карбонових кислот можна розглядати як естери кислот з амінами або амоніаком. Реакції для амідів і естерів однакові. Можна стверджувати, що аміди лише менш реакційноздатні, ніж відповідні естери.



Як вже вказувалося раніше, амідн можна визначати, використовуючи реакцію омилення. Проте для амідів реакцію омилення не вдається застосовувати настільки ж широко, як для естерів. Первинні амідн  $RCONH_2$  найлегше піддаються визначенню за допомогою омилення, але і в цьому випадку деякі первинні амідн виявляються дуже стійкими для кількісного омилення. Вторинні  $RCONHR'$  і третинні  $RCONR'R''$  амідн піддаються гідролізу важко.

Наявність атома нітрогену в амідн дає можливість аналітичного використання його для кількісного визначення амідів. Атом нітрогену обумовлює основність сполуки, тому амідн можна титрувати безпосередньо в певних розчинах. Проте основний характер амідів виражений значно слабше, ніж в амінів. Амідн можна відновити в аміні, які легко визначати титруванням; естери відновлюються у відповідні спирти або етри, які не володіють основним характером.

### 2.3.1. Титриметричні методи

Метод потенціометричного титрування за Таймером в оцтовій кислоті - єдиний метод прямого титрування амідів як основ. Як розчинник користуються оцтовим ангідридом, а як титрант — перхлоратною кислотою.

#### *Методика визначення*

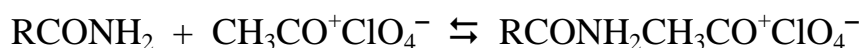
*Реактиви:* перхлорат літію, безводий; оцтовий ангідрид, чда; оцтова льодяна кислота, чда; діоксан, очищений перегонкою над алюмогідридом літію або над натрієвим дротом; перхлоратна кислота, 70%-ва, перегнана у вакуумі.

Перхлоратна кислота, 0,1 н розчин в оцтовій кислоті (Розчиняють приблизно 9 мл 70%-вої перхлоратної кислоти в оцтовій кислоті, додають 25 мл оцтового ангідриду і розбавляють оцтовою кислотою до 1 л. Перед використанням розчин витримують 24 год. Титр розчину встановлюють візуальними титруваннями або потенціометрично за біфталатом калію, який розчинено в оцтовій кислоті.

Проведення визначення: Пробу, що містить 0,006-0,009 моль амідів, розбавляють у мірній колбі до 100 мл оцтовим ангідридом. Переносять 10 мл розчину у високу склянку, додають 100 мл оцтового ангідриду і титрують 0,1 н розчином перхлоратної кислоти в оцтовій кислоті. Кінцеву точку титрування можна визначати візуально або розраховуючи максимальну зміну потенціалу у випадку введення малих порцій перхлоратної кислоти. Зручно розраховувати максимальне значення  $\Delta E$  для постійних значень  $\Delta V$ , рівних 0,05 мл, оскільки цю величину легко реєструвати на стрічці для запису.

У випадку аналізу амідів, як титрант використовують перхлоратну кислоту, розчинену в оцтовій кислоті. Проте для формаміду, мабуть, найкращим титрантом є розчин перхлоратної кислоти в діоксані. Кінцева точка титрування в цьому випадку виходить чіткішою. Для більшості амідів таке поліпшення чіткості кінцевої точки титрування перхлоратною кислотою в діоксані не спостерігалось.

У разі використання як титранту 0,1 н перхлоратної кислоти в оцтовому ангідриді виявляється максимальний згин на кривій титрування. (Відрізки на осі ординат, відповідають 0%-вому вмісту оцтової кислоти). Цей розчин безпечний під час приготування і використання, але темніє під час зберігання, і тому його не можна вважати задовільним титрантом. Розчин же перхлоратної кислоти в оцтовій кислоті виявився більш придатним титрантом. Максимальна чутливість досягається, якщо титрувати в такому об'ємі розчину проби в оцтовому ангідриді, за якого вміст оцтової кислоти, що вводиться з титрантом, в загальному об'ємі розчину буде низьким. Допускається 10% (об.) оцтової кислоти без істотного зниження чутливості. Реакцію можна розглядати як реакцію кислоти Льюїса, «ацетиперхлорату» з амідом з утворенням солі:



Було знайдено, що відповідним альтернативним титрантом служить 0,1 н розчин перхлоратної кислоти в діоксані. Впливи рівноваги, як для розчину перхлоратної кислоти в суміші оцтового ангідриду і оцтової

кислоти, тут не спостерігається. Збільшення розбавлення оцтового ангідриду значними кількостями діоксану позначається лише на зниженні чутливості із-за зменшення діелектричної постійної розчину; з таким титрантом під час потенціометричного визначення отримують результати, які відтворюються значно гірше.

Деякі амідні не вдається визначити прямим титруванням в оцтовому ангідриді. Діамідні двоосновних кислот практично не розчиняються в ньому. Деякий виняток становлять малонамід і тетразаміщені фталаміди. Заміщення на феніл в  $\alpha$ -положенні або біля атому нітрогену наводить до відтягування електронів і до майже повної втрати амідом основного характеру. Навпаки,  $\beta$ -фенілзаміщені амідні виявляють різкий згин на кривій титрування. Ненасичені амідні, в яких подвійний карбон-карбоновий зв'язок знаходиться в спряженні з подвійним зв'язком карбонільної групи, мабуть, реагують з оцтовим ангідридом. Для таких амідів спостерігалася чітка кінцева точка титрування, але кількісні результати не досягнуті. Трифлуорметілформахід, ціанамід і третинні амідні типу  $XCONR_2$  (де R - ацетил) за відношенням до суміші перхлоратної кислоти і оцтового ангідриду не виявляють основних властивостей. Ознак реакції амідів з оцтовим ангідридом не спостерігалася, за небагатьма виключеннями. Криві титрування, які добре відтворювалися, були отримані для проб, що знаходилися у контакті з розчином 1-2 год. Гідроксизаміщені амідні за кімнатної температури не виявляють ознак О-ацетилювання.

#### Фотометричне титрування

За цим методом проводять пряме титрування амідів в льодяній оцтовій кислоті замість оцтового ангідриду, як в методі Уаймера. Цей метод має свої переваги і недоліки. Льодяна оцтова кислота - менш реакційноздатний реагент, ніж оцтовий ангідрид, і, отже, може застосовуватися для тих амідів і гідразидів, які схильні до реакції з оцтовим ангідридом. Оскільки оцтова кислота не підвищує основних властивостей амідів у такій мірі, як оцтовий

ангідрид, просте титрування потенціометра виявляється неможливим; і слід користуватися фотометричним титруванням.

Не дивлячись на те, що титрування слабких основ в оцтовій кислоті інтенсивно вивчали протягом багатьох років, застосування його до систем, позбавлених основних властивостей у воді, вельми обмежене. Фотометричне титрування рекомендується як метод для якісного і кількісного визначення амідів.

У літературі приведені основні співвідношення, що описують процес взаємодії кислот і основ в оцтовій кислоті, і розглянуто вживання кривих фотометричного титрування. Звичайні криві фотометричного титрування описуються наступним співвідношенням:

$$\frac{1}{\bar{O}} = \left( \frac{K}{S} \right) \cdot \left( \frac{I_b}{I_a} \right) + \frac{1}{S}$$

де:  $X$  - кількість кислоти, додана в даній точці;  $S$  - кількість кислоти, еквівалентна кількості всієї основи в розчині;  $K$  - константа обміну для індикатора;  $I_b/I_a$  - відношення концентрацій індикатора-основи до індикатора-кислоти.

Знаючи нормальність розчину перхлоратної кислоти, і загальний об'єм розчину, за об'ємом доданого титранта легко визначити  $X$  і  $S$ .

Немодифіковані графіки фотометричного титрування не являються абсолютно прямими лініями для дуже слабких основ через високу ступінь сольволізу навіть за наявності надлишку перхлоратної кислоти. Коннорз і Хигуті запропонували будувати графічні залежності, використовуючи різниці між результатами фотометричного титрування, отриманими для високих і низьких початкових концентрацій основи. Такий спосіб деякою мірою усуває вплив на аналіз змінних кількостей води.

Концентрацію вільної кислоти  $C(\text{HClO}_4)$  можна визначити за переходом забарвлення індикатора і за константою індикатора, яку отримано під час холостого титрування. Оскільки індикатор є єдиною основою, що титрується в холостому досвіді, значення  $C(\text{HClO}_4)$ , яке відповідає даному

індикаторному відношенню, може бути визначено з рівноваги утворення перхлорату індикатора.

Оскільки вода поводить себе в оцтовій кислоті як основа, присутність її в розчиннику небажана, вона впливає на взаємодію між слабкою основою і кислотою. В якості розчинника під час всіх титрувань в даному дослідженні був узятий 0,25 М розчин двічі перегнаного оцтового ангідриду в оцтовій кислоті.

#### Експериментальна частина

Посуд для титрування являє собою колбу Ерленмейера, яка споряджена вхідною трубкою, яку приварено знизу до бічної стінки, і вихідною трубкою, що доходить до центру дна колби. Дві ці трубки мають бути паралельними.

Залежно від типу фотометра застосовували кювети різних типів. Зручною є циліндрична кювета довжиною 1 см, яка забезпечена вхідною і вихідною трубками, замість звичайного одного отвору.

Колбу для титрування і поглинювальну кювету сполучають короткими відрізками гнучкої каучукової або вінілової трубки. Останню слід вважати за кращу під час титрування в сильноокислому середовищі, наприклад в оцтовій кислоті. Із-за слабких основних властивостей каучуку каучуковою трубкою не можна користуватися у разі титрування дуже слабких основ.

У колбу, закріплену над магнітною мішалкою, поміщали якір для перемішування. Розчин (25-35 мл в колбі ємністю 50 мл) циркулював через сполучні трубки з колби в кювету і назад завдяки обертанню якора. Повне перемішування досягалося за 20-25 с.

Вносити зміни в конструкцію спектрофотометра немає необхідності, або зміни, що вносяться, зазвичай невеликі. Наприклад, для того, щоб гнучкі трубки можна було ввести у відділення для кювети в спектрофотометрі, достатньо просвердлити в кришці приладу невеликий отвір. Прилад слід захищати від випадкового освітлення темною тканиною.

У таблиці приведені значення відносної основності (за суданом III) різних амідів. Так як константа утворення перхлорату судану III має значення

~700, константи утворення перхлоратів для всіх перчислених в таблиці сполук можна оцінити за приведеними даними.

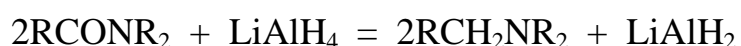
Таблиця 2.1

Значення константи основності амідів в оцтовій кислоті за відношенням до судану III

Сполука	<i>K</i>	Сполука	<i>K</i>
N,N-Диметилацетамід	0,011	Ацетанілід	0,61
N-Метилацетамід	0,023	Бензамід	0,84
Ацетамід	0,10	<i>n</i> -Хлорацетанілід	1,8
Додеканамід	0,11	<i>m</i> -Хлорацетанілід	2,7
N-Метилформахід	0,13	Бензанілід	18
N,N-Диметилформахід	0,14	Діетиловий етер	1400
Формахід	0,53	Ацетонітрил	>2000

### 2.3.2. Метод, що ґрунтується на відновленні в аміні

Цей метод можна застосовувати в тих випадках, коли з тієї або іншої причини пряме титрування амідів виявляється неможливим. Для відновлення амідів в аміні користуються алюмогідридом літію:



Амін, що утворюється, відганяють з реакційної суміші з водяною парою і титрують. Спочатку передбачали, що амін можна відтитрувати безпосередньо в реакційній суміші і що при цьому будуть спостерігатися два переходи: під час титрування сильної основи (гідроксиду металу) і за подальшого титрування слабкішої основи — аміну. Проте отримані в такий спосіб результати виявилися завищеними, ймовірно, тому, що гідроксид алюмінію не настільки сильна основа, як передбачали початково, тому запропоновано було відновлення доповнити перегонкою з водяною парою.

Аміни, отримані у випадку відновлення амідів жирних кислот, дуже повільно переганяються з водяною парою, їх зручніше переганяти з парою етилгліколю.

Перегонка з гліколем була використана для визначення N-додецилсаркозинату натрію  $C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$ . Амін, що утворюється у разі відновлення цієї сполуки, переганяється з лужного розчину (перегонка за Кьельдалем). Саркозинат містить карбоксильну групу, яка в аміні, що утворюється, в лужному розчині повинна була б знаходитися у формі солі. Таку амінокислоту, ймовірно, не можна перегнати. Проте передбачили, що на стадії відновлення карбоксильна група перетворюється на гідроксильну, так що амін, що утворюється, повинен мати будову  $C_{11}H_{23}CH_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$  і повинен переганятися.

Аміди типу  $RCO NR'CH_2CH_2SO_3Na$  не можна визначити цим методом. Сульфонільна група не відновлюється повністю, і сіль аміну не летка. Під час визначення цих сполук отримують дуже низькі результати.

Були виділені первинні, вторинні і третинні аміди низькомолекулярних кислот і жирних карбонових кислот, а також біфункціональні аміди. Крім того, визначали циклічний амід (N-метилпірролідон). Відновлення акриламідів, N-трет-бутилакриламідів і карбамідів протікає незадовільно. Утворений під час відновлення N,N-дифенілацетамідів дифенілетиламін виявився дуже слабкою основою для прямого титрування навіть в розчинах, які рекомендуються для титрування слабких основ.

Сполуки, що містять активний гідроген, а також алкілгалогеніди, естери, епоксиди, азоксисполуки теж реагують з алюмогідридом літію. Якщо ці сполуки присутні в значній кількості, то в реакційній суміші має бути досить гідриду для повного перетворення амідів в аміни. Методом відновлення неможливо аналізувати розбавлені водні розчини амідів у присутності вказаних вище сполук, оскільки було б потрібно дуже велику кількість реактиву. Проте за вмісту води до 10% можна успішно користуватися цим методом. Під час аналізу проб, які містять 50% води, результати визначення амідів виходили заниженими на 10%, проте якщо брати достатню кількість гідриду, то можна аналізувати і такі розчини.

Точність описаного нижче методу зазвичай складала  $\pm 2\%$ , а незрідка і  $\pm 1\%$ . Для ряду досліджених амідів точність аналізу на вміст нітрогену (за Дюма) виявилася нижчою за точність методу, який ґрунтується на відновленні. Для амідів з вмістом нітрогену менше 10% точність аналізу визначалася не методом відновлення, а методом, який ґрунтується на визначенні нітрогену (аналіз на нітроген за Дюма відтворюється з точністю до  $\pm 0,2\% \text{ N}$ ).

Аналіз вельми простий у виконанні і вимагає звичайне лабораторне устаткування. Під час роботи з алюмогідридом літію слід дотримуватися певних запобіжних заходів (вони вказуються на етикетці банки з реактивом). Якщо алюмогідрид зберігався дуже довго або в недостатньо герметичній упаковці, ним краще не користуватися; він може виявитися таким, що значною мірою розклався в результаті гідролізу.

#### *Методика визначення*

Реактиви: алюмогідрид літію (Кип'ятять 10 г алюмогідриду літію з 500 мл абсолютного діетилового ефіру протягом декількох годин. Якщо гідрид дрібнодисперсний, він розчиняється досить швидко. Нерозчинні продукти, що утворюються під час взаємодії гідриду з домішками в ефірі, у разі охолодження осідають, і прозорий розчин можна відбирати піпеткою. Розчин слід захищати від вологи повітря; він придатний приблизно протягом одного місяця); сульфатна кислота, 0,02 н; гідроксид натрію, 0,02 н і 6 н розчини; метиловий пурпуровий; етилгліколь; ізопропанол.

Прилад: Прилад для перегонки, використовуваний в способі А, є звичайною колбою Кьельдаля. Прилад для перегонки, використовуваний в способі Б складається з круглодонної колби ємністю 200 мл, яку сполучено з насадкою Кьельдаля, яка у свою чергу сполучена з прямим холодильником (під кутом  $75^\circ$ ) за допомогою насадки. До вигину насадки припаяні кран і воронка, так аби етилгліколь можна було вводити краплями в колбу.



### Проведення визначення

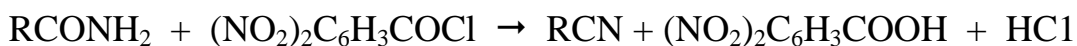
*Спосіб А.* У колбу Кьельдаля ємністю 100 мл вносять точно відважену наважку, що містить близько 0,0006 моль аміду, і 5 мл розчину алюмогідриду літію. Розчин витримують 15 хв за кімнатної температури для того, щоб відновлення аміду пройшло до кінця.

Колбу Ерленмейєра ємністю 200 мл, що містить точно 50 мл 0,02 н сульфатної кислоти, укріплюють в установці для перегонки як приймач так, щоб кінчик форштосса був занурений у рідину. У реакційну колбу краплями підливають воду до повного розкладання надлишку алюмогідриду літію, потім 10 мл 6 н розчину гідроксиду натрію і проводять відгін з парою, як в звичайному методі визначення нітрогену за Кьельдалем. У приймач з сульфатною кислотою збирають близько 50 мл дистилляту і відтитровують надлишок кислоти 0,02 н розчином гідроксиду натрію до появи зеленого забарвлення у присутності метилового пурпурового як індикатор.

*Спосіб Б.* У круглодонну колбу ємністю 200 мл вносять точно зважену наважку проби, що містить близько 0,0006 моль аміду, і 10 мл розчину алюмогідриду літію і кип'ятять на паровій ванні 30 хв. Після охолодження до кімнатної температури надлишок реактиву розкладають, додаючи краплями воду. Після повного розкладання алюмогідриду стінки колби обполіскують приблизно 10 мл води і додають 5 мл 6 н розчину гідроксиду натрію. Рідину швидко відганяють майже насухо, користуючись установкою для перегонки. Потім через кран сполучної трубки додають 25 мл етилгліколю з такою швидкістю, аби кипіння не припинялося, попередньо додавши декілька кипілок. Додавання гліколю і відгін порцій гліколю по 25 мл проводять до тих пір, поки не відгониться біля 100 мл погону. Холодильник промивають приблизно 50 мл гарячого ізопропанолу. Амін, що міститься в дистилляті і промивній рідині, відтитровують потенціометрично 0,02 н сульфатною кислотою.

### 2.3.3. Визначення первинних амідів за реакцією з 3,5-динітробензоїлхлоридом

Первинні аміди реагують з хлорангідрідами кислот, утворюючи відповідний ациламід. Хлорангідріди взагалі нестійкі і як реактиви незручні, проте 3,5-динітробензоїлхлорид виявляється досить стійким і придатним для аналізу:



Приведена нижче методика особливо зручна для виділення первинного амідів у суміші, що містить вторинні і третинні аміди. Попередні титриметричні методи і метод, який ґрунтується на відновленні, не дозволяють розрізнити такі аміди.

#### *Методика визначення*

Реактиви: 3,5-динітробензоїлхлорид, 2 М розчин (Розчиняють 461 г 3,5-динітробензоїлхлориду в достатній кількості безводного очищеного діоксану, щоб отримати 1 л розчину. Розчин обробляють активованим вугіллям і швидко відфільтровують, оберігаючи від дії вологи. Готовий розчин повинен мати лише блідо-жовте забарвлення, інакше можливі затруднення під час візуального визначення кінцевої точки титрування); піридин, хч, сухий; метанол, хч, сухий; метилат натрію, 0,5 н розчин в метанолі (Готують розчиненням натрію в сухому метанолі. Титр його слід встановлювати щодня, титруючи аліквотну частину 0,5 н кислотою у присутності фенолфталеїну або етилбіс(2,4-динітрофенілацетату) (насичений розчин в суміші ацетону і етанолу 1:1).

Проведення визначення: У колбу Ерленмейєра ємністю 250 мл з притертим корком вносять наважку проби, що містить близько 10 мекв амідів; у колбу заздалегідь наливають 15 мл розчину 3,5-динітробензоїлхлориду і 5 мл піридину. Колби з пробою і для холостого визначення занурюють у водяну ванну за 60°C на 30 хв. (за 70°C на 1 год. У випадку визначення амідів дикарбонових кислот). Після закінчення необхідного часу витримки колби охолоджують льодом. Надлишок

хлорангідриду розкладають сухими метанолом, який додають в два прийоми: спочатку 2 мл, а через 5 хв. ще 25 мл. Розчин проби і холосту пробу титрують 0,5 н розчином метилату натрію у присутності етилбіс(2,4-динітрофенілацетату як індикатора; можна брати і фенолфталеїн, проте, в цьому випадку кінцева точка титрування не так помітна через оранжево-жовтого забарвлення розчину.

Вміст амідів ( $w$  %) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{(V_{i\delta} - V_{\delta i\epsilon}) \cdot N \cdot K \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

де:  $V_{пр.}$  і  $V_{хол.}$  - об'єм метилату натрію, який витрачено на титрування розчину проби і холостої проби відповідно, мл;  $N$  – нормальність розчину метилату натрію;  $M$  – молекулярна маса амідів, г/моль;  $m$  – наважка проби, г.

На результати аналізу за описаною вище методикою впливають головним чином вільна кислотність і волога, їх слід окремо визначити у вихідній пробі і потім внести поправку до результату. Вода гідролізує хлорангідрид, вивільняючи 3,5-динітробензойну і хлоридну кислоти. Вторинні і третинні амідів не заважають визначенню. Аміни і спирти не впливають на результат аналізу.

Метод був випробуваний з використанням наступних первинних амідів: формагід, ацетагід, пропіонагід, бутирагід, ізобутирагід, валерагід, гексанагід, сукцинагід, глутарагід, адипагід, бензагід, саліцилагід,  $n$ -нітробензагід, фталагід і фууроагід. Точність методу складає від  $\pm 0,5$  до  $\pm 1\%$ .

#### 2.3.4. Визначення аліфатичних амідів за реакцією з гіпобромідом

Для кількісного визначення первинних аліфатичних амідів спектрофотометричним титруванням використовують першу стадію реакції Гофмана - утворення  $N$ -бромаміду під дією гіпоброміту на агід. Пробу амідів розчиняють в 0,1 М водному розчині броміду калію, з використанням боратного буферу за  $pH = 10$ . Розчин титрують розчином гіпохлориту кальцію, причому реакційний гіпоброміт-іон і агід негайно реагують один з

одним, утворюючи N-бромамід. Хід реакції контролюють за поглинанням гіпоброміт-іону на довжині хвилі 350 нм.

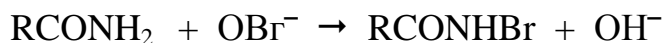
#### *Методика визначення*

Реактиви: гіпохлорит кальцію, ч, приблизно 0,1 н водний розчин (Розчин відфільтровують від нерозчинного карбонату кальцію. Титр встановлюють йодометрично. Концентрація розчину знижується приблизно на 0,2% за тиждень); боратний буферний розчин (Готують, додаючи концентрований, такий, що не містить карбонату, розчин гідроксиду натрію до насиченого розчину бури до рН = 10,0).

Прилад: Прилад для фотометричного титрування з джерелом ультрафіолетового світла, кубічної кварцевої кювети ємністю 125 мл і фотоелектричного мікрофотометра.

Проведення визначення: Піпеткою ємністю 10 мл відбирають аліквотну частину розчину проби, яка містить 0,15 ммоль амідів, вносять її до кварцевої кювети для титрування і додають 5 мл 1 М розчину бромиду калію і 30 мл буферного боратного розчину. Суміш титрують розчином гіпохлориту кальцію. Оптичну густину вимірюють після досягнення рівноваги після додавання кожної чергової порції титранта. Холосте титрування проводять подібним же чином, але замість розчину проби до кювети вносять 10 мл води.

Реакцію амідів з гіпобромітом можна записати таким чином:



За 350 нм гіпоброміт є головною поглинаючою складовою часткою, тоді як N-бромамід поглинає дуже слабо.

Якщо на титрування пропіонаміду або вищих первинних аліфатичних амідів витрачається надто багато часу, дія гіпоброміту на бромамід і продукти реакції приведе до зниження поглинання гіпоброміту і внесе погрішність в остаточний результат. Щоб запобігти цьому, гіпоброміт додають з бюретки достатньо швидко і після досягнення кінцевої точки додають ще 3-4 порції. Пряма, що проходить через 3-4 точки, які

відповідають цим порціям титранту, є другою частиною кривої титрування. Для побудови першої частини кривої титрування цих амідів вимірюють оптичну густину свіжоприготовленого розчину N-бромпропіонаміду за 350 нм, розраховують молярний коефіцієнт поглинання його і далі розраховують поглинання розчину, в припущенні, що N-бромпропіонамід утворюється точно стехіометрично. Така перша частина калібрувальної кривої була використана для визначення пропіонаміду, бутираміду, валераміду і адипаміду. Унаслідок дуже невеликого нахилу цієї початкової частини кривої титрування зміни концентрації аміду, під час титрування, майже не роблять впливу на кінцевий результат, розрахований за даними титрування.

Для всіх інших амідів, за винятком акриламідом, першу частину кривої титрування було необхідно кожного разу будувати експериментально, оскільки подальше перетворення N-бромаміду протікає так повільно, що протягом принаймні 20 хв. не спостерігалось помітного окислення продуктів гіпобромітом.

Реакція між акриламідом і гіпобромітом протікає і далі, вже після того, як закінчується (теоретично) виявлення N-бромакриламідом, так що пряме титрування цього аміда неможливе. Ряд інших амідів не можна визначати цим методом за деяких причин. Пеларгонамід і оксамід недостатньо розчинні у воді і не дають придатний для титрування розчин. Утворення N-бромпохідного ізобутираміду протікає так повільно порівняно з наступним перегрупованням N-бромізобутираміду, що титрування виявляється неможливим. Результати аналізу малонаміду завжди виходили завищеними; це вказує на те, що одночасно протікає часткове бромовання метиленового атома карбону.

Естери, спирти, карбонові кислоти і етери не заважають визначенню аліфатичних амідів. В умовах визначення аміни, альдегіди і метилкетони піддаються окисленню. Перешкоди, проте, вдається усунути попереднім окисненням цих груп бромом в нейтральному розчині. Більшість

ароматичних амідів і N-метилформахід заважають визначенню аліфатичних амідів, присутність же вищих N-алкіламідів і діалкіламідів не впливає на аналіз.

Інший метод ґрунтується на модифікованій реакції Гофмана:



Первинні аміди кількісно реагують з гіпобромідом барію з утворенням аміну і нерозчинного карбонату барію. Аналогічно реагують гіпобромід барію і імідиди з виявленням карбонату барію і барієвої солі амінокислоти. Карбонат барію відділяють, розчиняють в нітратній кислоті і визначають в розчині вміст барію методом полум'я-емісійної спектроскопії. Цей метод використовують для визначення первинних аліфатичних і ароматичних амідів у присутності вторинних і третинних амідів. Метод достатньо селективний, оскільки які-небудь інші функціональні групи не приводять до утворення нерозчинних барієвих солей.

#### *Методика визначення*

Реактиви: розчин гіпоброміду барію (Додають до 0,03 моль гідроксиду барію 200 мл дистильованої води, перемішують 1 год. і фільтрують через щільний скляний фільтр. До розчину додають 0,01 моль бромиду (ч). Концентрація гіпоброміду барію в отриманому розчині має бути в межах 0,025-0,075 М. У разі вищих концентрацій реактиву можливі побічні реакції з ароматичними амідами. Розчин гіпоброміду не стійкий, він стає непридатним через 24 год. після приготування); нітратна кислота (Розбавляють 1 об'єм концентрованої нітратної кислоти рівним об'ємом дистильованої води); основний барієвий розчин (Наважку 0,10-0,15 г сухого карбонату барію вносять у мірну колбу ємністю 1 л, розчиняють у мінімальній кількості розбавленої (1:4) нітратної кислоти і доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою); основний розчин хлориду калію (Розчиняють 38 г хлориду калію у воді до 1 л); титрований розчин барію для калібрування (Готують, змішуючи аліквотні частини основного барієвого розчину з 10 мл

основного розчину хлориду калію. Отримані розчини розбавляють до необхідного об'єму дистильованою водою в мірних колбах ємністю 100 мл.

Прилад: Спектрометр атомного поглинання Перкін-Ельмер 403, полум'я оксид нітрогену(I)-ацетилен. Виміри проводили в ультрафіолеті на 276,8 нм.

Проведення визначення: Відбирають піпеткою 2 мл розчину амідю в пробівку (15×150 мм). Концентрація амідю має бути в межах 1,00-4,00 мкмоль/мл. Додають рівний об'єм розчину гіпоброміту барію і отвір пробівки закривають клейкою стрічкою. Вміст пробівки перемішують, проколюють шпилькою отвір у стрічці і опускають пробівку у водяну ванну з температурою 70-75°C на 10-15 хв. Після закінчення необхідного часу пробівку переносять в льодяну ванну на 5 хв. Потім вмісту пробівки дають нагрітися до кімнатної температури (перед фільтруванням, оскільки фільтрування холодного розчину протікає дуже повільно і може привести до дуже високих значень у холостому досліді через надмірно тривалий час контакту з атмосферним діоксидом карбону).

Вміст пробівки переносять на воронку з щільного пористого скла пірекс (45,5 мкм). Пробівку двічі обполіскують водою порціями по 5 мл, промивні води пропускають через цей же фільтр, стежачи за тим, аби кожна порція повністю пройшла через фільтр перед наступною порцією. Після закінчення фільтрування під фільтр ставлять чистий приймач і для розчинення осаду карбонату барію у фільтр заливають 10 мл розбавленої нітратної кислоти (1:1). Через 1-2 хв. у фільтр додають 5 мл дистильованої води і відсмоктують. Для остаточного вимивання слідів барію і нітратної кислоти через фільтр пропускають двічі порцію води по 15 мл. Розчин з колби для відсмоктування переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, що містить 10 мл розчину хлориду калію, і доводять об'єм до мітки водою, обполіскуючи колбу.

Для кожного фільтру, який використовують в аналізі, проводять холості проби, проби готують таким же чином, як і під час фактичного визначення, лише замість розчину амідю беруть дистильовану воду. Для усунення

погрішності, що викликається різним вмістом розчиненого діоксиду карбону, воду слід брати з однієї і тієї ж партії. Вміст барію в пробі аміду і в холостому досліді визначають спектроскопічним або іншими методами.

Концентрація бромиду в реактиві є в цьому визначенні вирішальною. Дуже висока концентрація призводить до завищених результатів під час аналізу ароматичних амідів через побічну реакцію бромиду, яка приводить до виділення нерозчинного органічного осаду. Утворення змішаного осаду бромпохідного і карбонату барію утрудняє повне промивання надлишку гідроксиду барію. Задовільні результати для більшості амідів і імідів було отримано за кінцевої концентрації гіпобромиду барію, яка досягається після додавання реактиву до проби, що рівна 0,025 М. Вибір низької концентрації бромиду і високої концентрації луку обумовлений необхідністю усунення затруднень, які спостерігали у разі бромиду всіх досліджених ароматичних амідів за винятком саліциламиду. Фенольний гідроксил заважає визначенню внаслідок здатності легко утворювати нерозчинні бромпохідні, які утримують барій, що наводить до завищення результатів. Якщо ж проба не містить ароматичних амідів, концентрація бромиду може доходити до 0,15 М.

Оптимальний робочий інтервал концентрацій барію складає 2-1 ppm, що відповідає приблизно 1,5-7,0 мкмоль аміду. Оскільки барій в полум'ї оксиду нітрогену(I) і ацетилену частково піддається іонізації, тоді для запобігання цієї іонізації до еталонних і аналізованих проб додають розчин хлориду калію. Оптимальна концентрація калію рівна 2000 мг/л для розчину, що містить 2 ppm барію.

Розчинність карбонату барію в чистій воді за 20 С складає 0,002 г на 100 мл, що відповідає 0,10 мкмоль карбонату барію в 1 мл. Проте внаслідок високої концентрації барію в реактиві дійсна розчинність карбонату барію виявляється значно меншою, ніж в чистій воді. Для того, щоб зменшити втрати барію, обумовлені розчинністю карбонату барію, воду, призначену для промивання осаду, охолоджують до 0°C.



Було встановлено, що в основному два чинники можуть обумовлювати незвично високі значення холостого визначення: виявлення карбонату барію в результаті взаємодії реактиву з атмосферним діоксидом карбону і поглинання іона барію з розчину пористим склом фільтру.

Було знайдено, що адсорбція барію на склі безпосередньо зв'язана зі швидкістю протікання розчину через фільтр. Значна відмінність результатів визначення за повільної і швидкої фільтрації вказує, що адсорбція є головним джерелом погрішностей в холостому досвіді. Було досліджено, яку частку в значенні холостого визначення слід віднести за рахунок адсорбції. Знайдений екстраполяцією відрізок, що відсікається на осі ординат кривої швидкості протікання, відповідає кількості барію, визначеній в холостому досліді за нульового часу експозиції в атмосферному діоксиду карбону. Дані для побудови кривої були отримані у разі використання одного і того ж фільтру, добре відтворювалися. Було знайдено, що відношення значення холостого досліду, обумовлене адсорбцією, до повного холостого значення, визначеного для того ж фільтру, рівне 83%, лише 17% значення холостого досвіду викликано поглинанням атмосферного діоксиду карбону. Оскільки холості значення, що викликаються адсорбцією, добре відтворюються, а викликані взаємодією з діоксидом карбону змінюються, слід вважати, що «дійсне» значення холостого досліду обумовлене лише атмосферним діоксидом карбону. Це значення складає близько 5%, що вказує на високу точність результатів.

Раніше реакція Гофмана не розглядалася як реакція, придатна для аналітичних цілей, за двома причинами: по-перше, її оцінювали як чисто синтетичний метод, по-друге, виявлений амін не завжди виходив з кількісним виходом. В табл. 6 наведені виходів виділеного аміну порівняно з виходом карбонату барію. З наведених даних видно, що як для ароматичних, так і для аліфатичних амідів амін і карбонат утворюються з високими виходами. Але в деяких випадках, особливо якщо в молекулі є інші функціональні групи, утворення карбонату проходить кількісно, тоді як вихід

аміну нижчий. Це особливо відноситься до тих амідів, в яких друга функціональна група здатна реагувати з бромом, з утворенням галогенгідрині або навіть з окисненням подвійного зв'язку гіпобромітом. Хлорацетамід виявився єдиною сполукою, для якої карбонат барію утворюється з низьким виходом. Це й не дивно, так як відомо, що  $\alpha$ -галогенаміди дають амін з низьким виходом, через побічні реакції з утворенням альдегідів, кетонів і *gem*-дигалогенідів.

Таблиця 2.2

## Виходи продуктів реакції Гофмана для амідів

Сполука	Вихід, %	
	карбонату барію	аміну
Ацетамід	100	70-80
Пропіонамід	95	85
Бутирамід	98	90
Ізовалерамід	98	90
Бензамід	99	добрий
Саліциламід	150	70
Акриламід	105	низький
Метакриламід	99	низький
Хлорацетамід	57	низький

Якщо температура реакції не перевищувала 75°C, вплив вторинних і третинних амідів, а також нітрилів на визначення первинних амідів не спостерігався. За вищої температури (95-100°C) їх вплив позначався в підвищенні виходу карбонату барію. У випадку гідролізу ізоціанатів повинен утворюватися карбонат барію, проте такі сполуки вельми рідко зустрічаються в комбінації з первинними амідами.

Повнота реакції як функція тривалості її проведення була досліджена на прикладі реакції для бензаміду. Виявлено, що реакція протікає кількісно через 12 хв. За 70°C. Бензамід був вибраний через те, що алкілами́ди і

бензаміди з електронодонорними замісниками, наприклад метильною групою, реагують ще легше. Більшу тривалість реакції (20 хв.) було потрібно для *n*-нітробензаміду, оскільки нітрогрупа уповільнює реакцію.

### 2.3.5. Титрування первинних амідів гіпохлоритом

Цим методом можна користуватися для визначення як аліфатичних, так і ароматичних амідів. Пробу аміду розчиняють в суміші діоксану з водою, що містить 1 М хлоридну кислоту, і титрують розчином гіпохлориту кальцію амперометрично.

#### Методика визначення

Реактиви: гіпохлорит кальцію, ч, приблизно 0,5 н водний розчин (Розчин відфільтровують від карбонату кальцію. Титр розчину встановлюють йодометрично).

Прилад: прилад для амперометричного титрування, що складається мікроамперметра і рН-метра з платиновим електродом, що обертається, і насиченим каломелевим електродом.

Проведення визначення: Аліквотну частину розчину (25 мл) проби в діоксані, що містить 0,5 ммоль аміду, розбавляють хлоридною кислотою точно до об'єму 150 мл, так, щоб остаточний розчин був 1 М відносно хлоридної кислоти і 20%-вий за діоксаном. Встановлюють різницю потенціалів +0,4 В за відношенням до стандартного каломелевого електроду і додають титрант - розчин гіпохлориту кальцію порціями по 0,5 мл. Значення сили струму реєструють після введення кожної порції титранту, вносять поправку на розбавлення і будують криву титрування. Через експериментально отримані точки проводять прямі і абсцису точки їх пересічення приймають за кінцеву точку титрування.

Метод з успіхом був застосований для визначення первинних аліфатичних амідів і ароматичних амідів, незаміщених або таких що мають лише алкільні групи. Наявність інших функціональних замісників в ароматичному кільці викликає ускладнення у разі визначення амідної групи. Електроноакцепторні групи, наприклад нітрогрупа або карбоксил, знижують

швидкість N-хлорування, а також впливають на положення рівноваги реакції. Електронодонорні групи активують кільце, так що полегшується хлорування в ядро, і точна стехіометрія реакції під час титрування порушується. Окрім того, такі замісники, як аміногрупа, карбонільна, гідроксильна, легко окиснюються гіпохлоритною кислотою в умовах визначення.

#### 2.4. Визначення слідів амідів

Сліди амідів можна визначати колориметрично двома методами: за забарвленням ферумгідроксаматних комплексів аналогічно визначенню естерів і шляхом гідролізу і колориметричного визначення амоніаку або амінів, що в цьому випадку утворюються.

##### Ферумгідроксаматний метод

##### *Методика визначення*

*Реактиви:* розчин 1 (Гідроксиламін сульфат, 2 н розчин); розчин 2 (гідроксид натрію, 3,5 н розчин); розчин 3 (хлоридна кислота 3,5 н); розчин 4 (0,74 М розчин хлориду феруму(III) в 0,1 н хлоридній кислоті).

*Проведення визначення:* Готують водний розчин амідів концентрації  $(5-10) \cdot 10^{-3}$  М. Кислий гідроксиламіновий реактив (2 мл), отриманий змішуванням рівних об'ємів розчинів 1 і 2, і зростаючі об'єми розчину амідів з додаванням води до загального об'єму 3 мл витримують за різної температури протягом різних проміжків часу. Потім охолоджують до кімнатної температури, додають по 1 мл розчинів 3 і 4 і вимірюють оптичну густину (спектральна зона 500-570 нм). Для аналізу фторацетамідів застосовують фільтр в інтервалі 470-530 нм, оскільки максимум поглинання фторацетогідроксамової кислоти лежить близько 500 нм. Показання приладу реєструють протягом 5 мин. Забарвлення комплексів повільно блідне.

За описаною методикою визначали п'ять різних концентрацій амідів для підтвердження лінійної залежності між оптичною густиною і концентрацією амідів. Було виявлено, що для всіх розчинів така залежність дотримується.

У попередніх дослідах реакцію з гідроксиламіном проводили за різних значень рН. Для ацетаміду і нікотинаміду швидкість реакції зростала зі збільшенням рН, проте за  $\text{pH} > 13$  гідроліз під дією іонів  $\text{OH}^-$  стає швидшим, ніж взаємодія з гідроксиламіном. Тому у всіх визначеннях застосовували стандартну суміш за  $\text{pH} = 13$ .

Реакцію гідроксиламіну з амідами визначали за трьох різних температур: 26, 60 і 100°C. Було знайдено, що для кожної сполуки умови, які забезпечують максимальну інтенсивність забарвлення, різні. Швидкість реакції гідроксиламіну з амідами зростає з підвищенням температури, але в такому разі конкуруюча реакція – гідролізу аміду – стає переважаючою, тому вихід гідроксамової кислоти знижується.

Якщо збільшувати тривалість взаємодії для отримання максимальної інтенсивності забарвлення, тоді реакційна гідроксамова кислота починає поступово розкладатися. Тому за підвищеної температури оптимальна тривалість реакції значно скорочується, так як енергія зв'язку карбон-нітроген в амідах і в гідроксамових кислотах приблизно однакова і причини, які призводять до збільшення швидкості гідролізу амідів, будуть сприяти більш швидкому розкладу гідроксамових кислот.

Таблиця 2.4

## Оптимальні умови перетворення амідів в гідроксамові кислоти

Сполука	Температура, °C	Тривалість реакції, хв.	Забарвлення одиниці Клетта, мкмоль
Ацетамід	60	120	90
N-Метилацетамід	26	480	103
Ацетанлід	60	420	57
Формаїд	26	60	80
	60	10	75
Диметилформаїд	26	240	45
Сукцинімід	60	120	85
Капролактамі	60	420	41

Аспаргін	60	180	38
Глутамін	60	180	35
Нікотинамід	26	480	45

## 2.5. Визначення імідів

Іміди інколи, хоча і в дуже окремих випадках, можна виділяти шляхом гідролізу. Іміди є більш сильними NH-кислотами порівняно з амідами (як у випадку фталіміду або сукциніміду де атом нітрогену знаходиться під впливом двох карбонільних груп), тому їх значно легше можна титрувати як кислоти гідроксидом тетрабутиламонію в неводному розчині.

### *Методика визначення*

Приготування реактива: Розчиняють 40 г йодиду тетрабутиламонію в 90 мл абсолютного метанолу, додають 20 г тонко розмеленого оксиду аргентуму, закривають колбу і енергійно перемішують суміш 1 год. Реакційну масу фільтрують і перевіряють на присутність галогенід-аніона, а за необхідності додають ще 2 г оксиду аргентуму і знову перемішують ще 30 хв. За негативного аналізу на галогенід-аніон суміш фільтрують через щільний скляний фільтр. Реакційну колбу і осад тричі ополіскують порціями по 50 мл сухого бензолу, промивні води приєднують до фільтрату. Розчин розбавляють до 1 л сухим бензолом і продувають азотом. Отриманий реактив зберігають у закритому посуді, запобігаючи попаданню вуглекислого газу. Титр розчину визначають візуальним титруванням бензойною кислотою.

Реактиви: гідроксид тетрабутиламонію, 0,1 н розчин у суміші бензолу і метанолу (10:1); ацетонітрил; піридин; диметилформамід; суміш бензолу і ізопропанолу 10:1; тимоловий синій, 0,3%-ний розчин в ізопропанолі; насичений розчин *n*-нітробензеназорезорцину в бензолі (індикатор азофіолетовий); азот.

Проведення визначення. У склянку ємністю 250 мл точно зважують таку кількість речовини, на титрування якої необхідно від 2 до 10 мл розчину. Додають 50 мл розчинника і вставляють у склянку скляний і

метанольний каломелевий електроди. Титрант добавляють порціями по 0,1 мл, а поблизу точки еквівалентності – по 0,05 мл. Титрування продовжують до того часу, поки потенціал не досягне максимуму і не буде залишатися постійним за подальшої придачі титранта. Так як більшість розчинників містять кислотні домішки, необхідно паралельно провести холостий дослід.

Будують криву потенціометричного титрування і за нею знаходять кінцеву точку титрування. Якщо крива має два або більше згинів, для розрахунку беруть різницю об'ємів, які відповідають двом сусіднім точкам еквівалентності.

Іміди можна також визначати за допомогою модифікованої реакції Гофмана гіпобромітом барію. Проте визначенню імідів за цим методом заважають аміди, які визначаються аналогічно.

## 2.6. Визначення нітрилів

Метод визначення простих аліфатичних нітрилів ґрунтується на реакціях їх з лужним гідрогенпероксидом з утворенням амідів. На початку реакцій надлишковий гідрогенпероксид і луг одночасно перетворюють амід, що утворюється, в сіль відповідної кислоти. У випадку достатньої концентрації лужного реагенту амід повністю перетворюється на сіль. Надлишок лугу відтитровують сульфатною кислотою у присутності фенолфталеїну.

### *Методика визначення*

Проведення визначення: У дві колби з притертими корками ємністю 300 мл зі скла, стійкого до дії лугу, вносять піпеткою по 50 мл 1,0 н розчину гідроксиду калію і по 100 мл 3%-вого гідрогенпероксиду. Одна з колб служить для холостого дослід. В іншу колбу вносять наважку проби, що містить 6-10 мекв нітрилу. Обидві колби залишають на 15 хв. за кімнатної температури, періодично збовтуючи розчин. Потім у кожну колбу опускають по декілька скляних кипілок і з'єднують з повітряним холодильником заввишки 40 см (діаметр 10 мм, шліф 24/40), шліфи змащують силіконовим мастилом. Нагрівають і упарюють вміст кожної колби приблизно до об'єму

10 мл. Не слід упарювати досуха. Після охолодження кожен холодильник ополіскують 100 мл води, збираючи промивну воду у відповідні колби. У кожен колбу піпеткою приливають точно по 50 мл 0,5 н сульфатної кислоти, додають по 6-8 крапель розчину фенолфталеїну і титрують 0,5 н сульфатною кислотою.

Визначення малих концентрацій нітрилу у воді: У дві колби ємністю 300 мл зі стійкого до дії лугів скла приливають піпеткою точно по 25 мл 0,2 н розчину гідроксиду калію і по 20 мл 30%-вого гідрогенпероксиду. В одну з колб мірним циліндром наливають 200 мл досліджуваної води, а в іншу, призначену для холостого дослідження, - 200 мл дистильованої води. Колби залишають на 5 хв. за кімнатної температури, періодично збовтуючи. Потім в кожен колбу опускають по декілька скляних кипілок і сполучають колби з повітряними холодильниками заввишки 40 см; шліфи змащують силіконовим мастилом. Нагрівають і упарюють вміст колб до об'єму 2 мл або дещо менше. Не слід випаровувати насуху. Після охолодження кожен холодильник ополіскують 50 мл дистильованої води, промивні води зливають в колби. У кожен колбу додають по декілька крапель розчину фенолфталеїну і титрують 0,1 н сульфатною кислотою.

Для більшості нітринів повне перетворення їх в амід і сіль протікає протягом 5 хв. За кімнатної температури. У випадку зменшення кількості гідрогенпероксиду до 50 мл перетворення ацетонітрилу, пропіонітрилу і сукцинонітрилу залишається повним, але зменшується приблизно на 3% для бутиронітрилу.

Для аналізу 200 мл проби води додають 30%-вий гідрогенпероксид, у цьому випадку концентрація гідрогенпероксиду складає 3%. Оскільки через 5 хв. тільки частина амиду, який утворився з нітрилу, перетворюється в сідб кислоти, необхідне подальше омилення амиду. Для ацетонітрилу на першій стадії реакції біля 70% амиду перетворюється в ацетат калію. Випаровування лужного розчину до концентрації рівній 2 н, викликає повне омилення амідів, які утворюються з ацетонітрилу, пропіонітрилу, бутиронітрилу і

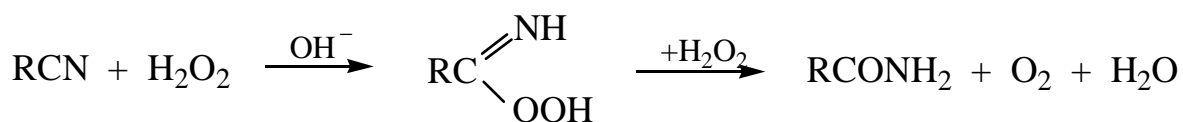


сукцинонітрилу. Якщо розчин з реактивом ацетонітрилу випарити до об'єму 50 мл (або до концентрації лугу 1 н), отримують вміст нітрилу в пробі, рівний 97%, якщо ж випаровування продовжити до 10-25 мл, вміст нітрилу в середньому виявиться рівним 100,5%, для тієї ж проби. У випадку визначення низьких концентрацій нітрילів у воді необхідно випаровувати реакційну систему приблизно до 2 мл, щоб утворився 2 н розчин лугу.

Визначенню нітрילів будуть перешкоджати всі сполуки, які окиснюються в умовах проведення досліду до кислоти. Деякі сполуки, наприклад формальдегід і ацетальдегід, окиснюються кількісно, тому в результат визначення слід вводити поправку. Метанол, етанол і ізопропанол окиснюються частково, і якщо їх кількість невелика, тоді цими спиртами можна зневажити. Більшість естерів і амідів зазнають кількісного перетворення дією гідрогенпероксиду, але їх можна визначити іншими методами.

Уайт досліджував умови, за яких ціаніди, у тому випадку, якщо вони утримуються в зразках нітрилу, могли б бути кількісно визначені разом з нітрилами у формі гідролізованого азоту. У описаній вище методиці повний гідроліз ціанідів не досягається, але його вдається реалізувати якщо аналіз проводиться за великих кількостей гідрогенпероксиду. Визначення закінчують перегонкою амоніаку, що виділився, і титруванням. Роздільне визначення ціанідів дозволяє за різницею визначити вміст нітрилу.

Реакція нітрילів з гідрогенпероксидом проходить наступним чином:



*Методика визначення*

Реактиви: гідрогенпероксид, 30%-вий; гідроксид натрію, 5 н розчин; борна кислота, приблизно 4%-вий розчин; хлоридна кислота, 0,05 н; змішаний індикатор (Розчиняють 0,166 г метиленового блакитного в етанолі; розчиняють 0,250 г метилового червоного в етанолі. Об'єми обох розчинів

доводять етанолом до 100 мл. Змішують рівні об'єми обох розчинів. Важливе точне дотримання співвідношень).

Проведення визначення: У реакційну колбу вносять 30 мл гідрогенпероксиду і додають достатнє для нейтралізації можливої кислотності проби кількість розчину лугу і ще 1 мл надлишку. Якщо кислотність проби невідома, її визначають, титруючи аліквотну частину 1 н розчином гідроксиду натрію у присутності фенолфталеїну. Потім за допомогою піпетки вносять до колби наважку проби, яка містить близько 0,7 мекв нітрогену, але не більше 10 мл. Якщо необхідно, приливають воду до загального об'єму 10 мл. З краплинної лійки в реакційну колбу підливають 40 мл розчину лугу і 10 мл води, розчин перемішують і дуже слабо нагрівають до тих пір, поки не почнеться виділення бульбашок газу. Обігрів припиняють, якщо виділення газу стає дуже бурхливим. Під холодильник підставляють колбу ємністю 250 мл, що містить 10 мл розчину борної кислоти і 3 краплі індикатора, так аби кінчик форштосса був занурений у рідину. Потім підсилюють нагрівання і відганяють амоніак до того часу, поки в реакційній колбі не залишиться близько 3 мл рідини. Розчин аміаку титрують 0,05 н хлоридною кислотою до появи сірого забарвлення. Після чого рекомендується додати в реакційну колбу 20 мл води, встановити колбу для титрування знову під холодильник і відігнати ще 10 мл рідини.

Зазвичай доводиться ще трошки дотитрувати розчин. Паралельно проводять холостий дослід.

Вміст нітрогену (г на 100 мл) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{(V_{\text{і.д.}} - V_{\text{оі.е.}}) \cdot K \cdot 14,008 \cdot 1,03}{2 \cdot 100 \cdot V}$$

де:  $V_{\text{пр.}}$  – об'єм титранта, який витрачено на титрування проби, мл;  $V_{\text{хол.}}$  – об'єм титранта, який витрачено на холосте титрування, мл;  $K$  – поправочний коефіцієнт для 0,05 н HCl; 1,03 – поправочний коефіцієнт, який враховує те, що визначається 97% від взятих речовин;  $V$  – об'єм проби, мл.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ешворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1972.-510 с.
2. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография – М.: Мир, 1981.
3. Кодовская К.И. и др. Технический анализ. – М.: Высшая школа, 1979.
4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975.
5. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – Ленинград: Химия, 1964.
6. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – 672с.
7. Шрайнер Р. И др. Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983.
8. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. – Ленинград: Химия, 1981. – 622с.
9. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. – М.: Химия, 1967.
10. Маейр Г. Анализ и определение органических соединений. – Ленинград: ОНТИ, 1937. – 457 с.